АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

3004—5970

*

№ 2 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

XUM

Р
Л

Н

30

ни
ве
ку
в
ук
в
30

13
30

ци
ер
30

от
18
пер
(со
ни
хи
И.
РФ
от
сте
Н.
мен
30

30

30

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 3004—5970 **№ 2** **25 января 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

3004. О трактовке понятий массы атомов и молекул. **Кульман А. Г.**, Химия в школе, 1954, № 6, 67—69

Автор отмечает неточности в терминах и определениях, относящихся к понятиям атомного веса, мол. веса, единицы атомного веса, грамматома, граммолекулы, допускаемые в хим. литературе, в частности в учебниках, популярных изданиях и справочниках, и указывает на затруднения, возникающие в связи с этим в преподавании. Д. Т.

3005. О некоторых определениях химических понятий. **Верховский С. Е.**, Химия в школе, 1954, № 6, 70—72

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1953, 1327—1329. Д. Т.

3006. О научно-исследовательской работе в области химии. **Ван Сюй** (談談化學研究．王序), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 2—4 (кит.)

Рассматриваются задачи, направления и организация научно-исследовательской работы преподавателей средней школы. Д. Т.

3007. Аналитические и графические варианты периодической системы, предложенные русскими физиками и химиками в конце XIX в. **Державин А. Н.**, Уч. зап. Магнитогор. пед. ин-та, 1955, № 3, 164—179

Излагаются работы Ф. М. Флавицкого («О функции, отвечающей периодичности свойств хим. элементов», 1887 г.), Д. А. Гольдгаммера («Об аналитич. выражении периодич. системы элементов», 1897 г.), Н. П. Нечаева (сообщения в отд. химии О-ва любителей естествознания, антропологии и этнографии, 1893 г., и в секции химии IX съезда естествоиспытателей и врачей, 1894 г.), И. И. Шенрока (сообщения в секциях физики и химии РФХО, 1890 и 1898 гг.), Н. Б. Делоне (графич. схема от 1898 г. и сообщение «О симметрии в периодич. системе хим. элементов», I Менделеевский съезд, 1907 г.), Н. Симоновича («Гипотеза функции атомного веса элементов», 1897—1898 гг.). Д. Т.

3008. Флогистонная теория — решающий этап в историческом развитии химии. **Штрубе** (Die Phlogistontheorie ein entscheidender Abschnitt in der geschichtlichen Entwicklung der Chemie. **Strube Irene**), Wiss. und Fortschr., 1955, 5, № 7, 185—188 (нем.)

Популярный очерк. Е. С.

3009. Падающие капли. **Захтлебен** (Fallende Tropfen. **Sachtleben R.**) Kosmos, 1955, 51, № 2, 94—97 (нем.)

Описан прибор химика-врача Адама Лоницера (1557 г.) для демонстрации круговорота воды в природе. Отмечается роль алхимиков в практическом осуществлении процесса дистилляции и в развитии дистилляционной аппаратуры. Ю. В.

3010. История фармакопеи в Польше. **Стопа** (Historia farmakopei w Polsce. **Stopa Zofia**), Farmacja polska, 1955, 11, № 3, 59—62 (польск.) Библ. 26 назв. Д. Т.

3011. Производство бумаги 200 лет тому назад. **Богдан** (Papírgyártás 200 év elött. **Bogdán István**), Papir és nyomdatechn., 1955, 7, № 8, 263—267 (венг.)

Сведения о технологии произ-ва бумаги в Австро-Венгрии в XVIII в. Г. В.

3012. К истории развития учения о рудных месторождениях в нашей стране. **Бетехтин А. Г., Вольфсон Ф. И.** В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М., Изд-во АН СССР, 1955, 7—81

3013. О газификации подмосковного угля в первой половине XIX века. **Маньковский Г. И.**, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР 1955, 3, 204—205

Краткие сведения об одной промышленной установке для газификации угля в Калужской губернии. Газ использовался для освещения. Д. Т.

3014. Развитие ртутной промышленности в России. **Розенбаум С. А.**, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1955, 3, 45—52

3015. Отечественные ученые — творцы технологии бродильных производств. **Мальцев П. М.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 3—17

Обзор. Библ. 57 назв. И. Б.

3016. Е. Шпитальский — изобретатель электролитического способа полировки металлов. **Баташев К. П.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 93—97

Отмечаются преимущества способа сравнительно с механич. полировкой и приводится оригинальная рецептура Е. Шпитальского (1911 г.). Ю. В.

3017. Николай Николаевич Зинин (К 75-летию со дня смерти). **Романцева Л. М., Козлова И. В.**, Химия в школе, 1955, № 5, 17—26

3018. Н. Э. Лясковский — исследователь белковых веществ. **Баталин А. Х.**, Биохимия, 1955, 20, № 4, 507—510

Биографические сведения о Н. Э. Лясковском (1818—1871), профессоре химии Московского ун-та, и краткий обзор его научных работ. Библ. 15 назв. Д. Т.

3019. Русский химик-аналитик Назарий Андреевич Иванов. Баталин А. Х., Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1955, № 1, 47—50

Н. А. Иванов (1816—1883) — профессор химии Горного ин-та в Петербурге. Приведены краткие биографич. сведения, очерк научной и педагогич. деятельности, характеристика его учебника «Начальные основания аналитической химии», изданного в 1854 г. Д. Т.

3020. Химия углеводородов и гетероциклических соединений в работах Н. Д. Зелинского и его школы. Казанский Б. А., Левина Р. Я., Юрьев Ю. К., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 45, 145—167

Обзор. Библ. 113 назв. Ю. В.

3021. Антуан-Франсуа де Фуркруа. Смитон (Antoine-François de Fourcroy (1755—1809). Smeaton W. A.), Nature, 1955, **175**, № 4467, 1017—1018 (англ.)

Краткая биография и очерк научной, педагогич. и организационной деятельности известного французского химика А.-Ф. Фуркруа. Е. С.

3022. Джозайя Уиллард Гиббс. Эспер (Josiah Willard Gibbs. Oesper Ralph E.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 5, 267—268 (англ.)

Краткая биография Гиббса (1839—1903). Рассматривается выдающееся значение его основополагающих трудов по термодинамике и статистической механике, приводятся высказывания об этом Оствальда, Кельвина и других известных ученых. Е. С.

3023. М. В. Ненцкий — выдающийся биохимик XIX в. Мартинсон Э. Э. В сб.: Материалы по истории отечеств. химии. Вып. 3. Докл. Ленинградского фил. Комис. по истории химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, 82—102

Краткая биография и характеристика научной деятельности М. В. Ненцкого (1847—1901). Подробно рассмотрены его исследования в области обмена ароматич. соединений, расщепления и строения белковых в-в и в области красящего в-ва крови и ферментов. Д. Т.

3024. Стефан Нементовский (К 30-летию со дня смерти). Плажек (Stefan Niementowski (W 30-lecie śmierci). Płażek Edwin), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 7—8, 371—378 (польск.)

Очерк жизни и научной деятельности С. Нементовского (1866—1925), видного химика-органика, профессора Львовского политехнического ин-та, члена Польской академии наук. Приведен перечень трудов, 44 назв. Д. Т.

3025. Памяти А. Е. Ферсмана (К 10-летию со дня смерти). Щербаков Д. И., Зап. Всес. минерал. о-ва, 1955, **84**, № 3, 261—262

3026. Мишель Полоновский (1889—1954). Дегре (Michel Polonovski (1889—1954). Desgrez P.), Ann. Inst. hydrol. et climatol., 1954, **25**, № 76—77, 1—5 (франц.)

См. РЖХим, 1954, 54268—54276.

3027. Профессор Я. О. Парнас. Манн (Prof. J. K. Parnas. Mann T.), Nature, 1955, **175**, № 4456, 532—533 (англ.)

Некролог известного биохимика академика Я. О. Парнаса. Д. Т.

3028. Двадцать лет со времени открытия искусственной радиоактивности супругами Жолио-Кюри. Петржилка (Dvacet let od objevení umělé radioaktivity manžely Joliot-Curieovými. Petržílka Václav), Vesmír, 1954, **33**, № 5, 151—153 (чеш.)

3029. Современная структурная химия. Нобелевская лекция, декабрь 1954 г. Паулинг (Moderne Strukturchemie. Nobel-Vortrag Dezember 1954. Pauling Linus), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 9/10, 241—244 (нем.)

Излагается историческое развитие структурной химии органич. соединений, начиная с работ Франкланда, Кекуле и Бутлерова, а также соответствующие успехи в области неорганич. химии. Автор отмечает, что применение рассчитанных моделей дало в последние годы существенные результаты в изучении белковых в-в, и полагает, что хим. методы окажутся эффективными в разрешении и др. проблем биологии и медицины. Д. Т.

3030. Линус Карл Паулинг, лауреат Нобелевской премии по химии за 1954 г. Блум (Linus Carl Pauling. Nobelpreisträger für Chemie 1954. Blum Dieter), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 1, 2 (нем.)

3031. Нобелевская премия по химии. Профессор Линус Паулинг.— (Nobel prize for chemistry: prof. Linus Pauling, For. Mem. R. S.—), Nature, 1954 **174**, № 4437, 907—908 (англ.)

3032. Научная деятельность Линуса Паулинга. Хаггинс (The scientific work of Linus Pauling. Huggins Maurice L.), Chem. and Engng News, 1955, **33**, № 3, 242, 244 (англ.)

3033. Нобелевская премия по химии за 1954 г. [Линус Паулинг]. Магнели (Nobelpriset i kemi 1954. Magnèli Arne), Elementa, 1955, **38**, № 1, 1—6 (швед.)

3034. Линус Паулинг, лауреат Нобелевской премии по химии за 1954 г. Силлен (Linus Pauling. 1954 års nobelpristagare i kemi. Sillén Lars Gunnar), Svensk kem. tidskr., 1954, **66**, № 10, 290—296 (швед.)

3035. Линус Паулинг. Нобелевская премия по химии за 1954 г. Бастиансен (Linus Pauling. Nobelprisen i kjemi 1954. Bastiansen Otto), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1955, **15**, № 1, 1 (норв.)

3036. Нобелевская премия по химии за 1954 г. Линус Паулинг. Хюллерос (Nobelprisen i kjemi 1954. Linus Pauling. Hylleraas Egil), Fra fys. verden, 1954, **16**, № 3, 100—101 (норв.)

3037. Линус Карл Паулинг, лауреат Нобелевской премии. Еннен (Linus Carl Pauling, nobelprijswinnaar. Jennen J.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1955, **17**, № 2, 100—101 (флам.)

3038. Лауреат Нобелевской премии по химии Линус Паулинг. Сихтола (Kemian Nobelin-palkinto Linus Paulingille. Sihtola Hannes), Suomen kem., 1954, **A27**, № 12, 337—340 (фин.)

3039. О деятельности Линуса Паулинга. Симаути (Linus Pauling の業績について. 島内武彦), 化學の領域, J. Japan Chem., Кагаку-но рёики, 1955, 9, № 1, 1—2 (япон

3040. Академик Александр Владимирович Палладин (К 50-летию научной деятельности). —, Биохимия, 1955, **20**, № 4, 401—402

См. также РЖХим, 1956, 38.

3041. Клод Фромажо.— (Claude Fromageot.—), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 2, 173 (франц.)

К. Фромажо (р. 1899 г.) — профессор биологич. химии Парижского ун-та. Приведены краткие биографич. данные. Е. С.

3042. Альберт Кирман.— (Albert Kirrmann.—), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 2, 175—176 (франц.)

А. Кирман (р. 1900 г.) — профессор Парижского ун-та и директор хим. лаборатории Высшей Нормальной Школы. Приведены краткие биографич. данные и перечень трудов в области органич. химии. Е. С.

3043. Бернар Пюльман. — (Bernard Pullman.—), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 2, 176—178 (франц.)

Б. Пюльман (р. 1919 г.) — профессор теоретич. хи-

мии в Парижском ун-те. Приведены краткие биографич. данные и перечень важнейших трудов (24 назв.). Д. Т.

3044. **О преподавании неорганической химии в высших учебных заведениях. Шнер** (A szervetlen kémia egyetemi oktatásáról. Schneer Anna), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 8, 243—244 (венг.)

В химических высших учебных заведениях Венгрии на VII семестре введен повышенный курс неорганич. химии, на VIII — лабораторный практикум для ознакомления студентов с современ. препаративными методами неорганич. химии. Приводится список работ. В. Г.

3045. **Занятия по технике и методике школьного химического эксперимента в педагогическом вузе. Харью А. П.**, Химия в школе, 1955, № 5, 42—46

Излагаются методич. соображения о постановке преподавания курса техники и методики школьного хим. эксперимента и приводится в качестве примера содержание и методика занятия по теме «Свойства серной к-ты» на III курсе хим. отд. педагогич. ин-та. Д. Т.

3046. **Цели и задачи преподавания химии в средней школе. Юй Чун-чжи** (初中化學教學目的與要求. 俞崇智), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 34—37 (кит.)

3047. **Некоторые замечания об учебнике по химии для средней школы.**— (有關中學化學課本中一些問題的研討), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 26—31 (кит.)

3048. **К вопросу о преподавании органической химии в средней школе. Ся Янь** (中學有機化學的教學問題. 夏炎), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 31—34 (кит.)

3049. **Предложение о включении в программу органической химии для средней школы материалов из истории химии в Китае. Хуан Лань-сунь** (在高中有機化學中加入我國化學史料的建議.黃蘭孫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 58—60 (кит.)

3050. **Развитие активного мышления у учащихся на уроках химии. Чжоу Цун-би** (在化學教學中如何啓發學生積極思維. 周從弼), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 360—361 (кит.)

3051. **Некоторые замечания о практических занятиях по химии. Юй Янь-лин** (在化學實驗工作中的幾點體會. 余延齡), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 55—56, 4 (кит.)

3052. **Поурочное планирование учебного материала в VIII и IX классах.**—, Химия в школе, 1955, № 5, 46—48

Излагаются рекомендации применительно к новой программе по химии, введенной в 1955/56 учебном году. Д. Т

3053. **Что такое атомный эквивалент? Как определить атомный эквивалент? Сюй Гуан-сянь** (什麼叫做原子價? 如何確定原子價?徐光憲), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 53—54 (кит.)

3054. **О методике преподавания темы «Вода и растворы» в средней школе. Фу Шоу-си, Фэн Чэн-ин** (初中化學"水和溶液"的教學法.符綬璽,馮承英), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 44—48 (кит.)

3055. **Последовательность усвоения темы «Вода и растворы». Бао Ши-шэнь** (對"水和溶液"一章系統性的認識. 鮑世紳), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 48 (кит.)

3056. **О методике преподавания темы «Важнейшие кислоты, щелочи, окислы и соли» в средней школе. Цзи Шу-фан, Кан Дэ-пу, Чжан Бинь-ин, Чжан Бинь-цзе** (初中化學"最重要的幾種酸、鹼、氧化物和鹽"的教學法. 冀淑芳, 康德普, 章彬英, 章彬傑), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 49—52 (кит.)

3057. **Об учебных материалах по теме «Способы производства серной кислоты» (средняя школа). Чжан Жо-минь** ("硫酸底製造法"一節教材中幾個問題的商榷和探討. 張若民), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 352—355 (кит.)

3058. **Методика преподавания темы «Гидролиз солей». Гуань Цзинь-ин** (鹽類水解的教學法. 管金鷹), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 345—348 (кит.)

3059. **О методике преподавания темы «Углеводороды» в средней школе. Лин Юн-юэ, Ло Сяо-ху, Се Ин, Чжао Инь-чжу** (高中化學"烴"的教學法. 凌永樂, 羅嘯虎, 謝瑩, 趙引珠), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 37—44 (кит.)

3060. **Химические задачи на реакции с избытком одного из реагирующих веществ. Артемьев Г. И.**, Химия в школе, 1955, № 5, 39—41

Методич. указания об основных приемах решения задач на определение выхода. Д. Т.

3061. **Первый лабораторный урок по химии. Савицкий С. Н.**, Химия в школе, 1955, № 5, 36—39

Методические указания на основе опыта автора. Приведено описание урока на тему «Очистка поваренной соли». Д. Т.

3062. **О некоторых демонстрационных опытах по теории электролитической диссоциации. Дмитриев Б. С.**, Химия в школе, 1954, № 6, 62—64

Приведены прописи опытов для показа: 1) влияния природы р-рителя на степень диссоциации и 2) смещения ионного равновесия при разбавлении р-ра и введении одноименных ионов. Д. Т.

3063. **Демонстрация в школе влияния поверхности на скорость течения гетерогенных химических реакций. Драницына В. Б., Малиновский В. С.** (液體表面的大小對氣體吸收量的影響的演示實驗. В. Б. 德蘭尼采娜 В. С. 馬里諾夫斯基), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 57 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 47681. Д. Т.

3064. **Действующая модель завода синтетической соляной кислоты. Троицкий С. В.**, Химия в школе, 1955, № 5, 56—57

Приведены чертеж и подробное описание устройства и работы лабораторной установки, монтируемой из деталей обычного лабораторного оборудования. Д. Т.

3065. **Прибор для получения щелочей калия и натрия. Несина К. П.**, Химия в школе, 1955, № 5, 51—52

Прибор (электролизер) предназначается для демонстрационных целей, для кружковых занятий, а также для лабораторного получения щелочи и хлорной воды (дает 25 *мл* 20%-ного NaOH в 1 час). Подробно описаны изготовление прибора и работа с ним. Д. Т.

3066. **О восстановлении окислов водородом и о химической прочности окислов. Ключников Н. Г.**, Химия в школе, 1955, № 5, 53—54

Методические указания. Описание методики опыта для изучения восстановительных свойств водорода. Д. Т.

3067. **Алюминотермическое получение металлов и сплавов. Ключников Н. Г.**, Химия в школе, 1954, № 6, 64—65

Даны подробные указания к проведению алюминотермич. р-ций при демонстрационных опытах и в кружковых занятиях. Д. Т.

3068. **Предложение о проведении опытов с озоном (в средней школе). Чэнь Дин-у** (關於臭氧演示實驗的一個建議. 陳定武), 化學報通, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 374—375 (кит.)

3069 К. **Химическая библиотека. Библиография книг по алхимии, химии и фармации. Фергусон**

(Bibliotheca chemica: a bibliography of books on alchemy, chemistry and pharmaceutics. Ferguson John, Verschoyle, 1954, v. I, xxiii + 488 p. Ł 5 5 s.; v. II, 608 p., Ł 7, 7 s.) (англ.)

3070 К. **Химия. Учебник для педагогических училищ. Изд. 3-е.** Борисов И. Н. М., Учпедгиз, 1955, 224 стр. с илл., 3 р. 65 к.

3071 К. **Химия. Учебник для педагогических училищ.** Борисов И. Н. (Химия. Учебник за пед. у-ща. Борисов И. Н. Прев. от рус. София. Нар. просв., 1955, 210 стр. с ил., 5. 25 лв.) (болг.)

3072 К. **Общая химия. Для I класса нехимических техникумов.** Ротницкий (Chemia ogólna. Dla kl. I techników niechemicznych. Wyd. 2. Rothnicki Julian. Warszawa, Panstw. Wydawn. Szkoln. Zawod., 1955, 303 s., 1 nib., tab., il., 11. 60 zł.) (польск.)

3073 К. **Химия. Учебник для VII класса заочного общеобразовательного лицея.** Богуцкий (Chemia. Podręcznik dla kl. 7 Korespondencyjnego liceum ogólnokształcą cego, Bogucki Anatoliusz. Warszawa, Panstw. Zakł. Wydawn. Szkoln., 1955, 239 s., il., 3.85 zł.) (польск.)

3074 К. **Химия. Учебник для VII класса семилетней и средней школы.** Кирюшкин Д. М. (Химия. Орто мектептин 7-нчи кл. учун окуу китеби. Кирюшкин Д. М. Экинчи басыл. Фрунзе, Кыргызокуупедмамбас, 1955, 120 бет., 1 с.) (кирг.)

3075 К. **Химия. Учебник для VII класса семилетней и средней школы.** Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В. (Кимия. Мануал пентру класа А 7-я а школий де шепте ань ши челей мижлочий. Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В. Кишинэу, «Шкоала советикэ», 1955, 126 паж., 95 к.) (молд.)

3076 К. **Химия для IX—XI классов.** Принкман (Keemia IX, X ja XI klassile. Prinkman Karl. Tallinn, Eesti riiklik kir jastus, 1955, 328 lk., 3.70 rbl.) (эст.)

3077 К. **Задачи и упражнения по химии.** Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М. (Химияның, бодалгалары болгаш мергежилгелери. Ортумак школаның 7 клазынга. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М., Ийнги үндүргени. Кызыл, Тываның ном үндүрер чери, 1955, 75 арын., 1 р. 10 к.) (тувин.)

3078 К. **Задачи и упражнения по химии. Для средней школы.** Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М. (*Քիմիա. խնդիրներ և վարժություններ, միջնակարգ դպրոցի համար։ Գոլդֆարբ Յա. Լ., Սմորգոնսկի Լ. Մ.), Երևան, Հայպետհրատ 1955 թ. 204 էջ, 2 ռ. 10 կ.,* Ереван, Айпетрат, 1955, 204 стр., 2 р. 10 к.(арм.)

См. также: Общ. вопр. 4071, 5686; 983Бх. Новые элементы 3108. Вопр. терминологии, номенкл., стандартизации 3461, 3504, 4258; 986Бх, 1338Бх. История 4202, 4510, 4554, 4942, 5590, 5807; 982Бх, 1134Бх, 1579Бх, 1777Бх. Персоналии 1134Бх. Научные учреждения 3630, 4550, 4935, 4937, 5608, 5927; 981Бх. Конференции 3303, 3615 3635, 4318, 4456, 4467, 4497, 5126, 5546 5927; 977—980Бх, 1665Бх, 1811Бх. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 3412, 3548, 3679, 3722, 3723, 4129; 1252Бх; по технол. дисц. 4478, 4608, 5858

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

3079. **О статистической оценке в физике.** Аннис, Честон, Примаков (On statistical estimation in physics. Annis M., Cheston W., Primakoff H.), Revs Mod. Phys., 1953, 25, № 4, 818—830 (англ.)

Обсуждается проблема оценки параметров, определяемых статистически из физ. измерений. Через ϑ обозначена физ. величина, характеризующая определенный класс частиц или класс систем частиц, а через x_i ($i = 1, 2 \ldots n$) — ряд величин, получающихся в результате n измерений (непосредственно или с использованием расчетов) величины ϑ. Определены следующие функции распределения вероятностей: $G(\vartheta; x_1, x_2 \ldots x_n)$—распределение вероятностей величин x_i, так что величина $G(\vartheta; x_1, x_2 \ldots x_n)\, dx_1 dx_2 \ldots dx_n$ есть вероятность того, что x заключена между x_1 и $x_1 + dx_1$, x_2 — между x_2 и $x_2 + dx_2$ и т. д.; $H(x_1 \ldots x_n; \vartheta)$ — распределение вероятностей величины ϑ, так что величина $H(x_1, x_2 \ldots x_n; \vartheta)\, d\vartheta$ есть вероятность того, что ϑ заключена между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ (апостериорная вероятность). В обеих функциях величины, стоящие до точки с запятой, входят в качестве параметров в распределение величин, стоящих после. Цель работы — выяснение способов оценки физ. параметра ϑ, данного рядом x_i, через теор. выведенную и (или) экспериментально полученную функцию G. Введена вероятность $P(\vartheta)\, d\vartheta$ того, что в эксперименте данного типа значение ϑ будет заключено между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ независимо от величин x_i (априорная вероятность). Рассмотрены следующие случаи: 1) $P(\vartheta)\, d\vartheta$ известна вначале и известен ряд x_i; указан процесс оценки величины ϑ и найдена связь между функциями P, G и H. 2) $P(\vartheta)\, d\vartheta$ совершенно неизвестна вначале; показано, что она всегда может быть найдена на основе достаточного кол-ва эксперим. наблюдений; описан метод такого нахождения; 3) $P(\vartheta)\, d\vartheta$ совершенно неизвестна и имеется лишь одно измерение ряда x_i; в этом случае величина ϑ может быть оценена лишь в смысле «максимума вероятности»; 4) известно, что $P(\vartheta)$ может быть представлена в виде δ-функции, $P(\vartheta) = \delta(\vartheta - \vartheta_0)$, где ϑ_0 неизвестно, и имеется ряд x_i; величина ϑ также может быть оценена в смысле «максимума вероятности». Во всех случаях исследуется связь между G и H. Приводятся иллюстративные примеры из теории рассеяния и физики космич. излучения.

А. А.

3080. **Соотношение между диффузионным слоем Нернста и пограничным слоем Прандтля.** Фильштих (Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht. Vielstich Wolf), Z. Elektrochem., 1953, 57, № 8, 646—655 (нем.)

Приведен краткий обзор работ по переносу в-ва при гетерог. р-циях в размешиваемой жидкости, основанных на представлении о диффузионном слое Нернста, теории теплопередачи и теории конвективной диффузии в р-рах. Показано, что между толщиной диффузионного слоя Нернста δ_N и толщиной слоя Прандтля δ_{Pr}, равной расстоянию, на которое распространяется профиль скоростей в жидкости от границы раздела при ламинарном режиме движения, существует приближенное соотношение $\delta_N = \delta_{Pr}\, \mathrm{Pr}^{-1/3}$ (1), где Pr — число

Прандтля. При рассмотрении переноса в-ва в случае турбулентного движения целесообразно разделить пограничный слой на турбулентную зону и прилегающую к твердому телу зону — вязкий подслой. В случае пластинки в турбулентном потоке толщина вязкого подслоя δ_0 равна $\gamma \mathrm{Re}_\gamma^{-0,9}$, где γ — расстояние вдоль пластинки от точки набегания, Re_γ — соответствующее γ значение числа Рейнольдса. Показано, что между δ_N и δ_0 существует соотношение, аналогичное ур-нию (1): $\delta_N \sim \delta_0 \mathrm{Pr}^{-1/3}$ (2). Ур-ния (1) и (2) находятся в согласии с приведенными в литературе соотношениями и опытными данными для переноса в-ва и теплопередачи.
А. О.

3081. Релаксационное и резонансное поглощение. Гросс (Relaxationsabsorption and Resonanzabsorption. Gross B.), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 2, 65—68 (нем.)

3082. Диффузия от поверхности шара. Аксельруд Г. А., Ж. физ. химии, 1953, **27**, № 10, 1446—1464

Теоретически и экспериментально исследовано угловое распределение диффузионного тока в-ва с поверхности шара. Получены критериальные ур-ния, определяющие кинетику растворения твердого шара в движущейся жидкости: $\mathrm{Nu} = 1,075 \sqrt[3]{\mathrm{Pe}}$ ($\mathrm{Re} < 1$); $\mathrm{Nu} = 0,8 \times \sqrt[3]{\mathrm{Pr}} \sqrt{\mathrm{Re}}$ ($1 \ll \mathrm{Re} < 10^4$).
В. Ш.

3083. К вопросу о кинетике растворения твердой частицы, движущейся в потоке жидкости. Аксельруд Г. А., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 10, 1725—1736

Кинетика растворения шара, обтекаемого потоком жидкости, была рассмотрена ранее (реф. 3082). Физ. картина растворения одинакова во всех случаях, и различные способы растворения частицы отличаются лишь способом образования скорости обтекания. Предложена классификация процессов растворения и рассмотрены три способа: прямого обтекания, гравитационный способ, естественная конвекция и инерционное растворение. Растворение частицы, взвешенной в движущейся жидкости, соответствует гравитационному способу. При значениях $\mathrm{Re} < 1$, а также в области Re 30—300 коэфф. скорости растворения K не зависит от размера частицы. Для значений $\mathrm{Re} > 500$ величина K зависит от диаметра d частицы, причем $K = md^{-1/4}$. Ур-ние кинетики процесса позволяет найти среднюю по времени разность конц-ий — насыщения и конц-ии р-ра. Для нахождения K при любых значениях Re предложен графич. метод. Полученные соотношения использованы для расчета времени полного растворения частицы при движении в потоке. Результаты теоретич. анализа проверялись на опыте по растворению в воде куб. частиц каменной соли и сферич. частиц прессованной бензойной к-ты, причем растворение происходило в вертикальном потоке и соответствовало промежуточной области Re. При устранении действия инерционных сил соответствие с выводами теории достаточно удовлетворительно.
Л. Р.

АТОМНОЕ ЯДРО

3084. Теория ядерных моделей. Иден, Франсис (Theory of nuclear models. Eden R. J., Francis N. C.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 5, 1366—1379 (англ.)

Дается единая теория строения ядра, согласно которой ψ-функции, соответствующие различным моделям, получаются преобразованием истинной волновой функции ядра. Оператор преобразований определяет ядерную энергию в задачах, связанных с насыщением ядерных сил. Показано, что, с точки зрения введенной теории, модели, учитывающие слабое взаимодействие, согласуются с наличием сильного взаимодействия нуклонов. В рассуждениях используются самосогласованные ур-ния типа ур-ний самосогласованного поля.
Г. С.

3085. Изотопический спин и гипотеза нейтронного заряда. Терлецкий Я. П., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, 1035—1038

Исходя из гипотезы зарядовой инвариантности, приведен ряд соображений, касающихся структуры элементарных частиц. Вводится понятие нейтронного заряда, представляющее интерес в теории ядра. Г. С.

3086. Угловая корреляция ядерного излучения. Роз (Angular correlation of nuclear radiations. Rose M. E.), Science, 1953, **118**, № 3074, 635—642 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв.
Г. С.

3087. Ядерные мультипольные переходы при неупругом рассеянии электронов. Шифф (Nuclear multipole transitions in inelastic electron scattering. Schiff L. I.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 765—772 (англ.)

Найдены выражения сечений неупругого рассеяния быстрых электронов, вызывающего мультипольные переходы в ядре. Показано, что существует связь между вероятностью неупругого рассеяния электронов и вероятностью соответствующего радиационного электрич. мультипольного перехода, что обусловлено участием в переходах большого числа нуклонов. В рассуждениях используется модель Бора — Моттельсона. В случаях магнитных мультипольных переходов или случае одночастичного перехода связь между вероятностями неупругого рассеяния и радиационных переходов невелика. Рассмотрены также $(0^+—0^+)$-переходы.
Г. С.

3088. Переориентация ориентированных ядер. Стинберг (Reorientation of aligned nuclei. Steenberg N. R.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 4, 982—988 (англ.)

В случае, когда ориентированные ядра распадаются путем двухступенчатого каскада, степень ориентации промежуточного состояния в общем случае зависит от магнитного взаимодействия. Поэтому, если второй переход совершается с испусканием γ-излучения, то магнитное взаимодействие влияет на его угловое распределение. Для случая высоких т-р получены практически точные ф-лы для средней степени ориентации промежуточного состояния Δ'. Установлено, что если свойства промежуточного состояния подобны свойствам начального состояния, то: 1) эффект переориентации будет иметь место для времен жизни промежуточного состояния $\tau > 10^{-9}$ сек., 2) он может либо увеличивать, либо уменьшать величину Δ', 3) сильное внешнее поле ($H \geqslant 10^3$ *э*) совершенно уничтожает эффект, 4) вследствие переориентации в угловом распределении появляются члены вида $\cos^4 \theta$ даже при высоких т-рах, 5) когда τ очень велико, то Δ' стремится к конечному пределу. Проведенные автором вычисления применяются к экспериментам Амблера и др. (РЖФиз, 1954, 11269), результаты которых не согласуются с упрощенной теорией.
Р. Ф.

3089. Спин ядра и магнитный момент 3,1-часового Cs^{134m}. Гудман, Уэкслер (Nuclear spin and magnetic moment of 3,1 hr. Cs^{134m}. Goodman L. S., Wexler S.), Phys. Rev., 1954, 95, № 2, 370 (англ.)

В результате эксперимента изомеру Cs^{134m} приписан спин 8 и $\mu = 1,10$.
Р. Ф

3090. Моменты Na^{23}. Шарф (Moments of Na^{23}. Scharff Morris F.), Phys. Rev., 1954, 95, № 4, 1114 (англ.)

Произведено теоретич. вычисление дипольного магнитного и квадрупольного электрич. моментов. Предполагается, что в ядре сверх замкнутых оболочек имеется 3 протона и 4 нейтрона на оболочке $d_{5/2}$. Вычисление ведется не для этой, а для более простой конфигурации $(d_{5/2})^3_P (d_{5/2})^2_N$, магнитные и квадрупольные моменты которой равны соответственно магнитному и взятому с обратным знаком квадрупольному моменту конфигурации $(d_{5/2})^3_P (d_{5/2})^4_N$. Описывается метод построения волновой функции для конфигурации $(d_{5/2})^3_P$ - $(d_{5/2})^2_N$. Подбирая определенным образом величины коэфф., задающих волновую функцию, автор получил в хорошем согласии с опытом следующие значения для магнитного и квадрупольного моментов: $Na^{23}\mu = 2{,}221\ \mu_{яд}$ ($\mu_{эксп} = 2{,}217\ \mu_{яд}$) и $Q = 0{,}095 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} × ($Q_{эксп} = (0{,}1 \pm 0{,}06 \cdot 10^{-24})$ *см*^{2}). Для ядра Ne^{21} при этих же величинах коэфф. получены значения: $Q = 0{,}195 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}, $\mu = -0{,}49$. А. Б.

3091. Ядерный спин и магнитный момент тербия 159. Бейкер, Блини (The nuclear spin and magnetic moment of terbium 159. Baker J. M., Bleaney B.), Proc. Phys. Soc., 1955, A68, № 3, 257 (англ.)

Наблюдена сверхтонкая структура спектра парамагнитного резонанса иона Tb^{3+} в кристалле этилсульфата Y, содержавшего 0,1% этилсульфата Tb. Подтверждено значение спина ядра Tb^{159} : $I = 3/2$. Оценена величина магнитного момента ядра Tb^{159}: $1{,}5 \pm 0{,}4$ ядерных магнетонов. Л. Ш.

3092. Закономерность в магнитных моментах нечетных ядер. Шарф (Regularity in magnetic moments of odd nuclei. Scharff Morris F.), Phys. Rev., 1954, 95, № 4, 1112—1113 (англ.)

Отмечается, что правило: «прибавление α-частицы к нечетному ядру сдвигает его магнитный момент в направлении линии Шмидта (или от нее), если спин нового более тяжелого ядра $I = l - 1/2$ (или $l + 1/2$), где l — значение орбитального момента последнего нечетного нуклона», выполняется в 41 из 49 рассмотренных случаев. Р. Ф.

3093. Ядерные уровни в Ca^{43}. Линдквист, Митчелл (Nuclear levels in Ca^{43}. Lindqvist Torsten, Mitchell Allen C. G.), Phys. Rev., 1954, 95, № 6, 1535—1538 (англ.)

Ядерные уровни в Ca^{43} изучены при распаде $Sc^{43} \xrightarrow{\beta+} Ca^{43}$. Энергии уровней равны 0,369, 0,627 и 0,81 *Мэв*. Уровням были приписаны соответствующие конфигурации. Теоретич. исследование $(f_{7/2})^3$-конфигурации сравнено с эксперим. данными. Р. Ф.

3094. Расщепления некоторых легких элементов тритонами, изученные при помощи фотографического метода. Кюэ, Маньяк-Валетт, Бауман (Désintégrations de quelques éléments légers par des tritons étudiées par la méthode photographique. Cüer Pierre, Magnac-Valette Denyse, m-me, Baumann Germain), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 19, 1880—1882 (франц.)

При помощи фотопластинок наблюдены следующие р-ции расщепления легких элементов тритонами: 1) $Li^6 + H^3 \rightarrow Li^{8*} + H^1$ (один случай); Li^{8*} получается в возбужденном состоянии с E $0{,}7 \pm 0{,}2$ *Мэв*; 2) $Li^7 + H^3 \rightarrow He^4 + He^{6*}$ (два случая); E_{He^6} $1{,}6 \pm 0{,}6$ *Мэв* и $4{,}2 \pm 0{,}5$ *Мэв*; 3) $C^{12} + H^3 \rightarrow He^4 + B^{11} + 3{,}85$ *Мэв* (два случая); в обоих случаях B^{11} получен в основном состоянии; 4) $C^{12} + H^3 \rightarrow H^1 + C^{14*}$; C^{14*} получается в возбужденном состоянии с E 6,1 *Мэв*. Сечения р-ций 2 и $3 \leqslant 10^{-2}$ *барн*. Р-ция 4) с образованием C^{14} в основном состоянии (Q 4,63 *Мэв*) не обнаружена ($\sigma \leqslant 5 \cdot 10^{-3}$ *барн* для E_{H^3} 1—3 *Мэв*). И. Л.

3095. Двухступенчатые каскады в спектрах γ-лучей, испускаемых при захвате нейтронов Cd^{114} и Cl^{36}. Рексидлер, Хамермеш (Two-step cascades in chlorine-36 and cadmium-114 neutron-capture gamma-ray spectra. Recksiedler Arthur L., Hamermesh Bernard), Phys. Rev., 1954, 96, № 1, 109—112 (англ.)

С помощью двух кристаллов NaJ(Tl) в сочетании с двадцати- и одноканальным амплитудными анализаторами и схемой совпадений с разрешающей способностью 5 μсек. исследовались каскадные γ-лучи в спектрах, испускаемых Cl^{36} и Cd^{114} при захвате нейтронов. Установлено существование нескольких двухступенчатых каскадов в спектре Cl^{36} и одного — в спектре Cd^{114}. Р. Ф.

3096. Период полураспада Rb^{86}. Найди (Half-life of Rb^{86}. Niday James B.), Phys. Rev., 1955, 98, № 1, 42 (англ.)

Некоторое кол-во чистых образцов Rb^{86} получено при помощи нового радиохим. метода. $T_{1/2}$ найден равным $18{,}64 \pm 0{,}04$ дня. Р. Ф.

3097. Реакции глубокого отщепления и деления на сложных ядрах (Cu, La, Bi). Мурин А. Н., Преображенский Б. К., Ютландов И. А., Якимов М. А., Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 160—177 (резюме англ.)

Приведены результаты радиохим. изучения продуктов р-ции глубокого отщепления и деления под действием протонов с E 480 и 660 *Мэв* на Cu, Cu^{63}, Cu^{65}, La и Bi. Идентификация изотопов проводилась по $T_{1/2}$, по энергии излучения и по дочерним продуктам. β-Спектры снимались на магнитном β-спектрометре. α-Активность препаратов Po измерялась при помощи ионизационной камеры. Показано, что в процессе испарения из возбужденных ядер нейтронов больше, чем заряженных частиц. Большинство образующихся изотопов — нейтронно недостаточные, распадающиеся с испусканием β^+ или путем β^--захвата. Образование стабильных ядер в случае Bi маловероятно. Деление ядер, образовавшихся из Bi при р-ции глубокого отщепления, носит эмиссионный характер (нейтронная ширина $\Gamma_n > \Gamma_f$, где Γ_f — ширина деления для ядер с E возбуждения $\geqslant 10$ *Мэв*). Г. С.

3098. Делительные ядерные реакции на π^--мезонах и быстрых протонах. Перфилов Н. А., Иванова Н. С., Ложкин О. В., Остроумов В. И., Шамов В. П., Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 79—96 (резюме англ.)

Взаимодействие медленных π^--мезонов и 460, 660 *Мэв* протонов с U, Bi и W изучено методом толстослойных эмульсий. Вероятности распадов ядер U, Bi и W под влиянием захватов медленных π^--мезонов равны соответственно 0,3—0,4; 0,02; 0,002. Распределение выходов деления U по длинам пробегов осколков имеет максимум. Это обстоятельство позволяет изучить механизм взаимодействия π^--мезонов с ядрами, приводящего к образованию быстрых частиц. Изучение взаимодействия 450 и 660 *Мэв* протонов с U, Bi и W приводит к методу определения энергии возбуждения ядер. Получено распределение пробегов осколков деления в зависимости от энергий возбуждения для всех исследуемых ядер. Угловое распределение продуктов

деления $a + b \sin^4 \theta$ — анизотропно. Показано, что деление тяжелых ядер при больших энергиях возбуждения происходит после охлаждения ядра после испарения нейтр. и заряженных частиц. Г. С.

3099. **Время жизни Sr^{90}. Уайлс, Томлинсон** (The half-life of Sr^{90}. Wiles D. M., Tomlinson R. H.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 3-4, 133—137 (англ.)

Для определения времени жизни Sr^{90} использовался метод, основанный на измерении скорости счета от образца с известным числом радиоактивных ядер. Скорость счета определялась с помощью 4π-счетчика с эффективностью 99%. Число ядер в образце определялось при разделении изотопов Sr в масс-спектрометре. Для времени жизни Sr^{90} этим методом получена величина $27,7 \pm 0,4$ лет. В. Е.

3100. **Спектрометрические исследования излучений некоторых нейтроно-дефицитных изотопов Xe и J. Матхур, Хайд** (Spectrometer studies of the radiations of some neutron-deficient isotopes of xenon and iodine. Mathur Hirdaya B., Hyde Earl K.), Phys. Rev., 1954, 96, № 1, 126—129 (англ.)

Изотопы Xe с недостатком нейтронов были получены по р-ции (p, xn) при бомбардировке протонами высокой энергии мишеней из KJ. Эти изотопы наносились на фольги методом тлеющего разряда и их радиоактивные свойства исследовались с помощью спектрометра. Xe^{122} с $T_{1/2}$ 19 час. распадается путем захвата орбитального электрона, и в результате распада образуется J^{122} с $T_{1/2}$ 3,5 мин.; распад сопровождается испусканием γ-лучей с E 182 и 235 *кэв*. J^{122} испускает позитроны с E 3,12 *Мэв*. Xe^{123} распадается с $T_{1/2}$ в 1,8 часа, и в результате распада образуется J^{123} с $T_{1/2} = 13$ час. При распаде испускаются позитроны с E $1,7 \pm 0,1$ *Мэв*, γ-излучение с E 150 *кэв* и рентгеновское излучение. Xe^{121} распадается с $T_{1/2}$ в 40 ± 10 мин., и в результате распада образуется J^{121} с $T_{1/2}$ 1,6 часа. Р. Ф.

3101. **Выходы различных изотопов неодима и церия при делении U^{233}. Кукавадзе Г. М., Аникина М. П., Гольдин Л. Л., Эршлер Б. В.,** Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 205—209 (резюме англ.)

Проведены масс-спектрометрич. измерения выходов изотопов Nd и Ce в продуктах деления U^{233}. Образец U^{233} облучался в ядерном реакторе. Редкие земли, выделенные на Y-носителе, были подвергнуты масс-спектрометрич. анализу. Выход осколков измерялся методом изотопич. разбавления. Кол-во Ce и Nd в осколках определялось методом наименьших квадратов на основе масс-спектрограмм. Выходы Ce^{140}, Ce^{142}, Nd^{143}, Nd^{144}, Nd^{145}, Nd^{146}, Nd^{148}, Nd^{150} равны соответственно (в %): $(5,6 \pm 0,17)$, $(5,6 \pm 0.17)$, $(5,15 \pm 0,3)$, $(3,37 \pm 0,3)$, $(3,00 \pm 0,2)$, $(2,34 \pm 0,15)$, $(1,15 \pm 0,10)$, $(0,51 \pm 0,04)$. Отклонения выходов изотопов Nd и Ce измерены с точностью 2—3 и 1% соответственно. Кривая распада U^{233} в области (140—150) близка к кривой распада U^{235}. Г. С.

3102. **Относительный выход изотопов Nd и Sm при делении U^{235} и U^{233} тепловыми нейтронами. Мелайка, Паркер, Петруска, Томлинсон** (The relative abundances of neodymium and samarium isotopes in the thermal neutron fission of U^{235} and U^{233}. Melaika E. A., Parker M. J., Petruska J. A., Tomlinson R. H.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 5, 830—837 (англ.)

При помощи масс-спектрометра измерен относительный выход изотопов Nd и Sm при делении природного U и U^{233} под действием медленных нейтронов. Сечения захвата нейтронов для Sm^{149} и Sm^{151} измерены по отношению к сечению B^{10} и равны 66 200 ± 2500 *барн* и 12 000 *барн* соответственно. $T_{1/2}$ Pm^{147} и Sm^{151} оценены в $2,52 \pm 0,08$ года и ~ 93 лет соответственно. $T_{1/2}$ для Sm определялся по изменению относительного содержания его в двух образцах, отличающихся по возрасту на 7 лет. Р. Ф.

3103. **Распад Cs^{134m} (3,1 часа). Суньяр, Михелич, Голдхабер** [Decay of Cs^{134m} (3.1 hr). Sunyar A. W., Mihelich J. W., Goldhaber M.], Phys. Rev., 1954, 95, № 2, 570—572 (англ.)

Ранее было показано, что Cs^{134m} (3,1 часа) распадается с испусканием γ-лучей 128 *кэв* (переход типа E 3). Метастабильному состоянию был приписан спин, равный 7. Недавно проведенные прямые измерения спина Cs^{134m} дали величину, равную 8. В связи с этим расхождением авторы произвели вновь определение коэфф. конверсии на K-оболочке для перехода 128 *кэв*. Полученная величина E_k $2,6 \pm 0,3$ подтверждает мультипольность E 3. Поиски γ-лучей в области низких энергий с помощью пропорционального счетчика обнаружили γ-линию слабой интенсивности с энергией $10,5 \pm 0,7$ *кэв*. Сравнение с недавно подсчитанными коэфф. конверсии на L-оболочке показало хорошее согласие с предположением о M1- переходе (с вероятной примесью $\leqslant 0,5\%$ E2). Не исключена возможность 99% $E1 + 1\%$ $M2$. Было также обнаружено, что испускание кванта с E_2 10,5 *кэв* совпадает по времени с неконвертированным переходом E_1 128 *кэв* ($T \leqslant 10^{-7}$ сек.). Исходя из этих данных, уровням Cs^{134} можно приписать следующую последовательность спинов и четностей: 4^+, 5^+, 8^-. Исследования с помощью полукругового магнитного спектрографа подтвердили наличие линии с энергией E_3 $137,4 \pm 0,5$ *кэв*. Уточнено также значение энергии E_1 $127,1 \pm 0,5$ *кэв*. Ж. Д.

3104. **Спектры γ-лучей при захвате нейтронов в некоторых тяжелых ядрах. Адьясевич Б. П., Грошев Л. В., Демидов А. М.** Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. физ.-матем. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 270—293 (резюме англ.)

Приведены результаты измерений спектров γ-лучей, испускаемых Sm, Hg и Pb при облучении нейтронами в Р. Т. Ф.-реакторе. Спектр γ-лучей измерялся магнитным спектрометром. Предложены возможные схемы γ-распада исследуемых ядер. Показано существование перехода в основное состояние в случаях Pb^{207} и Pb^{208}. С помощью схем распада найдены энергии связи нейтрона в Sm^{150} и Hg^{200}, равные $8,00 \pm 0,003$ и $8,03 \pm \pm 0,03$ *Мэв* соответственно. Угловые моменты промежуточного ядра равны 0^- и 4^- для Hg^{200} и Sm^{150} соответственно. Спин основного состояния Sm^{149} равен $7/2^-$. Определена мультипольность переходов для Cd, Sm и Hg. Г. С.

3105. **Распад Hg^{203}. Тулин, Нюбё** (On the decay of Hg^{203}. Thulin Sigvard, Nybö Karl), Arkiv fys., 1954, 7, № 3, 289—291 (англ.)

Измерена $E_{макс}$ β-спектра Hg^{203}, равная 210 ± 2 *кэв*. α_K внутренней конверсии γ-лучей с E 279 *кэв* равен $0,154 \pm 0,015$. Отношение $K / L + M$ равно $2,8 \pm 0,2$. Р. Ф.

3106. **О спонтанном делении тория. Подгурская А. В., Калашникова В. И., Столяров Г. А., Воробьев Е. Д., Флеров Г. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 4, 503—505

Измерение периода спонтанного деления Th, эффект которого очень мал, представляет большие трудности. Результаты измерений могут сильно искажаться при-

сутствием ничтожных кол-в U, загрязнением легкими элементами, способными к р-ции (α, n) на α-частицах, испускаемых Th, и вынужденным делением под действием космич. излучения. По измерениям авторов, период спонтанного деления Th не меньше 10^{20} лет, в то время как в литературе принято значение $1{,}4 \cdot 10^{18}$ лет. Л. Г.

3107. Спектр γ-лучей Ac^{228}. Бокс, Клейбер (Gamma-ray spectrum of Ac^{228}. Box Harold C., Klaiber G. Stanley), Phys. Rev., 1954, **95**, № 5, 1247—1249 (англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ изучен спектр γ-лучей ядерно-чистого Ac^{228}. Зарегистрированы γ-линии 0,098; 0,127; 0,336; 0,410; 0,458; 0,907; 0,965; 1,587; 0,155; 0,220; 0,278 и 0,790 *Мэв*, из которых четыре последних обнаружены впервые. Описан двойной сцинтилляционный спектрометр, использовавшийся для исследования $\gamma\gamma$-совпадений. Предложена схема распада Ac^{228}. Р. Ф.

3108. Элементы 99 и 100. — (Die Elemente 99 und 100.—), Orion, 1954, **9**, № 9/10, 415 (нем.)

Ссылаясь на официальное заявление американской комиссии по атомной энергии, автор сообщает о получении нового элемента с порядковым номером 99 путем бомбардировки U^{238} ядрами азота с энергией 100 *Мэв*. Масса синтезированного изотопа 99 равна 247. Его период полураспада достигает 7,3 мин. Претерпевая радиоактивный распад, он излучает одну α-частицу, превращаясь в изотоп берилия с порядковым номером 97. Элемент предварительно назван «экагольмий». Сообщено о синтезе элемента с номером 100 —«экаэрбий». В. П.

3109. Нейтрино и образование Tc в некоторых звездах. Нахмиас (Le neutrino et la formation de technécium dans certaines étoiles. Nahmias Maurice E.), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 23, 1595—1597 (франц.)

Предполагается, что образование некоторых изотопов в звездах, в частности β-активного изотопа Tc^{99} ($T_{1/2}$ = 212 000 лет) связано с замкнутым циклом, включающим нейтрино с энергией, большей 1,8 *Мэв*, которые испускаются в результате других ядерных р-ций в звездах: $Ru^{99} + \nu = Tc^{99} + \beta^+$ и $Tc^{99} = Ru^{99} + \beta^- + \nu$. Б. Г.

3110. Выходы фотоядерных реакций под действием тормозного излучения с $E_{макс} = 320$ *Мэв*. I. Результаты экспериментов. Дебс, Эйсингер, Фэрхолл, Халперн, Рихтер (Yields of photonuclear reactions with 320-Mev X-rays. I. Experimental results. Debs R. J., Eisinger J. T., Fairhall A. W., Halpern I., Richter H. G.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 5, 1325—1327 (англ.)

Определены выходы радиоактивных ядер из Cu, Zn, Ga, Ge и As. Для каждой мишени определены относительные выходы ряда радиоактивных изотопов. В. Ч.

3111. Выходы фотоядерных реакций под действием тормозного излучения с $E_{макс} = 320$ *Мэв*. II. Интерпретация результатов. Халперн, Дебс, Эйсингер, Фэрхолл, Рихтер (Yields of photonuclear reactions with 320-Mev X-rays. II. Interpretation of results. Halpern I., Debs R. J., Eisinger J. T., Fairhall A. W., Richter H. G.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 5, 1327—1336 (англ.)

С помощью данных по выходам радиоактивных ядер из Cu, Zn, Ga, Ge и As обсуждаются модели ядерных р-ций, идущих при высоких энергиях, при которых последние частицы вылетают из бомбардируемого ядра испарением (см. предыдущий реферат). Г. С.

3112. Выход нейтронов при фоторасщеплении урана и тория. Лазарева Л. Е., Гаврилов Б. И., Валуев Б. Н., Зацепина Г. Н., Ставинский В. С. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. физ.-матем. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 306—321 (резюме англ.)

Фоторасщепление U и Th исследовано на синхротроне, способном ускорять частицы до *E* 30 *Мэв*. Абс. выходы фотонейтронов и среднее число нейтронов на один акт фотоделения ν измерены при различных максим. энергиях тормозного γ-излучения от 6 до 30 *Мэв*. Полученные кривые позволили рассчитать кривые сечения для фотонейтронов и кривые фотоделения. Анализ кривых сечений позволяет оценить вероятность деления ядер при возбуждении фотонами. Р. Ф.

3113. Энергетические уровни ядра Np^{237} и распад Am^{242m}. Баранов С. А., Шлягин К. Н. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. физ.-матем. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 251—269

Излучение U^{237}, Am^{241} и Am^{242m} изучено с помощью магнитного спектрометра с двойной фокусировкой. Изучение U^{237} и Am^{241} позволило найти энергетич. уровни Np^{237}. Измерение излучения Am^{242m} дает схему распада Np^{237}. Р. Ф.

3114. Сечение Sc для медленных нейтронов. Паттенден (The slow neutron cross section of scandium. Pattenden N. J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 2, 104—109 (англ.)

Измерялись полные нейтронные сечения Sc в области 0,0015—5000 *эв*. Нейтроны разделялись по энергиям с помощью трех спектрометров: в областях 0,0015—0,10 и 10—5000 *эв* — по времени пролета, в области 0,08—40 *эв* — на кристаллич. спектрометре. Полученная кривая зависимости σ_t от энергии показывает, что сечение поглощения в области малых энергий изменяется по закону $1/v$ (с точностью 2%) и равно $\sigma_a = 4{,}05 / \sqrt{E}$ *барн*, где E — энергия нейтрона в *эв*. Сечение рассеяния σ_s постоянно до 11 *эв*, затем резко падает. Показано, что существует отрицательная резонансная энергия $E_r = -(130 \pm 30)$ *эв*; ширина уровня $\Gamma_n^0 = (0{,}84 \pm 0{,}25)$ *эв* для рассеяния и $\Gamma_a = 0{,}25 \pm 0{,}1$ *эв* для поглощения. Второй резонанс обнаружен $\sim 3600 \pm 200$ *эв*. Ширина этого уровня $\Gamma \sim 180$ *эв*. Ю. Х.

3115 Д. Взаимодействие γ-квантов с легкими ядрами. Чилашвили Г. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Тбилис. ун-т, Тбилиси, 1954

См. также: Ядерная аппаратура 4253—4260. Радиоактивные изотопы 3351, 3356, 3358, 3360

АТОМ

3116. К вопросу о нахождении простых аналитических волновых функций для конфигураций $1s^2 2s$ и $1s^2 2s^2$ атомов и ионов в ряду He—C. Холёйен [Note on a search for simple analytic wave functions for configurations $(1s)^2$ $(2s)$ and $(1s)^2$ $(2s)^2$ in atoms and ions from He to C. Holöien E.], Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 4, 297—303 (англ.)

Даны новые аналитич. выражения для радиальных частей волновых функций конфигураций $1s^2 2s$ и $1s^2 2s^2$ в ряду He — C на основе функций типа: $1s$: $R(1{,}0{:}kr) = (a^3k^3 / \pi N_{1s})^{1/2} (e^{-akr} + \alpha e^{-bkr})$, $2s$: $R(2{,}0 : kr) = (k^5 / 3\pi N_{2s})^{1/2} (re^{-kr} + \beta k^{-1} e^{-chr}) + (N_{1s} / 3N_{2s}a^3)^{1/2} \times KR(1{,}0 : kr)$, где a, b, c, α, β, k — варьируемые пара-

метры. Автор уменьшил число параметров, определив из полного расчета конфигураций $1s^2$ в ряду He—Ne^{8+} приблизительные соотношения между ними. Найденные соотношения $\alpha \approx 21 \cdot 10^{-5} l^{2a}$; $\beta = -2ap$; $b = 2a$; $c = a/2$ позволили уменьшить общее число параметров до двух: $a = 2Z_{1s}/Z_{2s}$ и $k = (^1/_2)Z_{2s}$, где Z_{1s} и Z_{2s} — эффективные заряды ядер, k — масштабный множитель. Расчеты конфигураций $1s^2$, $1s^22s$ и $1s^22s^2$ атомов и ионов в ряду He — C дали следующие результаты: He ($a = 3{,}99$, $k = 0{,}366$, $E = -5{,}723$ ридберга), Li^+ (3,62; 0,688; —$14{,}472_5$), Be^{2+} (3,36; 1,046; —27,222), B^{3+} (3,23; 1,397; —43,972). C^{4+} (3,15; 1,748; —$64{,}720_5$); He^- (4.62; 0,250; —5,694), Li (3,67; 0,672; —$14{,}865_5$), Be^+ (3,04; 1,151; —28,553), B^{2+} (2,75; 1,636; —46,749), C^{3+} (2,60; 2,119; —69,449), Li^- (4,10; 0,520; —14,832), Be (3,48; 0,995; —29,145), B^+ (3,13; 1,431; —48,450) и C^{2+} (2,93; 1,874; —72,766). Полученные значения энергий хорошо согласуются с вычисленными при помощи функций Хартри—Фока. В. А.

3117. Влияние градиента потенциала на плотность вырожденного ферми-газа. Святецкий В. И. (The effect of a potential gradient on the density of a degenerate Fermi gas. Swiatecki W. J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 4, 285—293 (англ.)

Плотность заряда ρ связана с кинетич. энергией T вырожденных ферми-частиц, находящихся в поле с постоянным потенциалом, соотношением $\rho = \text{const}\, T^{3/2}$. При расчете для данной точки ρ зарядов, находящихся во внешнем поле, обычно используется это соотношение; при этом предполагается, что потенциал во всем пространстве имеет такое же значение, как и в данной точке. Предложено обобщение этого приема на случай потенциала, изменяющегося линейно с наклоном, равным наклону истинного потенциала в каждой данной точке вырожденного ферми-газа. Решение ур-ния Шредингера для такого потенциала совместно с ур-нием Пуассона использовано при выводе видоизмененного ур-ния Томаса —Ферми с решением $\rho = \text{const}\, r^{-2} \exp(r/a)$, где a равно боровскому радиусу водорода, умноженному на $3(3\pi/2)^{1/3}$ и не зависит от атомного номера. Результирующее отличие распределения электронной плотности нейтрального атома наиболее существенно во внешних областях. А. А.

3118. Об одной формуле для потенциалов ионизации атомных ионов. Немцев П. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 6, 1031—1032

Предложена новая ф-ла для определения потенциалов ионизации атомов и ионов: $E_{zn} = E_{nn} + [E_{(n+1)n} - E_{nn}](z-n) + k[z-(n+1)](z-n)$, где z и первый индекс вообще — порядковый номер элемента; n — номер по порядку отрывающегося электрона; E_{zn} и $E_{(n+1)\,n}$ — потенциалы ионизации n-го электрона у атомов с порядковыми номерами соответственно z и $n+1$; k — постоянная, одинаковая для всех атомов при ионизации n-го электрона. Точность вычисленных E_{zn} порядка 0,1%. Из предложенной ф-лы при $n = 1$ получается теоретич. соотношение $E_{z,1} = z^2$, выраженное в единицах $E_{1,1}$. Некоторые потенциалы ионизации в случае электронов с $n = 19$—28 и $n = 37$—45 не укладываются в предложенную схему, что, по мнению автора, указывает на особенности ионизации. Дана таблица значений k для n от 1 до 45. В. А.

3119. Спектр однократно ионизованного магния, Mg II. Рисберг (The spectrum of singly-ionized magnesium, Mg II. Risberg Percy), Arkiv fys., 1955, 9, № 31, 483—494 (англ.)

С помощью горячего полого катода и спектрографа с решеткой (дисперсия 7,5 А / *мм* измерены $\lambda_{\text{возд}}$ для 93 линий Mg II в области λ 11 620—2790А). Приведена схема и таблица 54 термов Mg II, в том числе 7 значений ^2G-термов и 5 значений ^2H-термов. Высшие ^2D-термы являются обращенными, а ^2F—нормальными. Граница серий вычислялась из значений ^2G-термов. Значения термов могут быть удовлетворительно рассчитаны по ф-лам вида $\delta = A + Bt + Ct^2 + \ldots$, где $\delta = n - n^*$, $t = (n^*)^{-2}$, а n — главное квантовое число, n^* — эффективное квантовое число ($n^* = \sqrt{4R/T_n}$). Произведен расчет $\lambda_{\text{вак}}$ для 20 линий Mg II для области λ 1750—880 А с точностью 0,05 $см^{-1}$. В. К.

3120. Относительные значения *gf*-величины линий Co I. Кинг, Парис, Дэйвис, Олсен (Relative *gf*-values for lines of Co I. King R. B., Parnes B. R., Davis M. H., Olsen K. H.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 5, 350—353 (англ.)

По ранее описанной методике (King R. B., Astrophys. J., 1941, **94**, 27; 1947, **105**, 376; 1948, **108**, 87) измерены *gf*-значения, определенные как произведения силы осциллятора f на статистич. вес $g = 2j + 1$ для 256 линий спектра Co I в области 2987—6540 А, соответствующих переходам с низких термов с потенциалом возбуждения 0 — 3,24 *эв*. Результаты измерений приведены в виде таблицы. В. А.

3121. Ядерный спин Si^{29}. Вильямс, Мак-Колл, Гутовский (The nuclear spin of Si^{29}. Williams G. A., McCall D. W., Gutowsky H. S.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1428—1429 (англ.)

Исследована тонкая структура ядерного магнитного резонанса F^{19} в жидком SiF_4, обогащенном изотопом Si^{29} (Si^{28} 30%; Si^{29} 69%; Si^{30} 1%). На опыте наблюдался симметричный триплет с отношением пиковых интенсивностей $\sim 1:2:1$ и расстояниями боковых компонент от центральной $\pm 0{,}023$ *гаусс*. Так как $I(Si^{28}) = I(Si^{30}) = 0$, резонансы соответствующих молекул не расщеплены и вносят свой вклад лишь в центральный максимум. Таким образом, резонанс $Si^{29}F_4$ является дублетом или триплетом, т. е. $I(Si^{29}) = {}^1/_2$ или 1. Второе из этих значений, однако, исключается оболочечной моделью ядер. Расхождение полученных значений отношений интегральных интенсивностей с теорией объясняется наличием хим. обмена, катализированного молекулами HF, возникающими за счет гидролиза. Ф. С

См. также: 3108

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

3122. Вклад ионной конфигурации в некоторые возбужденные состояния молекулы водорода. Льюис (Ionic configuration interaction in some excited states of the hydrogen molecule. Lewis J. T.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 632—636 (англ.)

С помощью вариационного метода исследованы возбужденные электронные состояния типа $^1\Sigma$ в молекуле водорода, получаемые взаимодействием гомеополярных конфигураций [H (1*s*), H (2*s* или 2*p*)] или гомеополярных конфигураций [H (1*s*), H (3*s*, 3*p* или 3*d*)] с ионной конфигурацией [H^+, H^- ($1s^2$)]. Волновая функция иона H^- взята в виде, предложенном ранее (РЖХим, 1954, 44306). Потенциальная кривая ионной конфигурации построена с использованием эксперим. значений электронного сродства (0,74 *эв*) и поляризуемости (230 ат. ед.) атома H. Расчеты выполнены в окрестностях точек пересечения потенциальных кривых рассматриваемых гомеополярных конфигураций с потенциальной кривой ионной конфигурации: для конфигурации с главным

квантовым числом $n=2$ в области $8a_0 \leqslant R \leqslant 12\,a_0$, а для конфигурации с $n=3$ в области $26\,a_0 \leqslant R \leqslant 38\,a_0$; a_0—радиус Бора. Необходимые интегралы взаимодействия заимствованы из ранее опубликованной работы (Coulson C. A., Proc. Cambridge Philos. Soc., 1942, 38, 210). Результаты расчета показывают, что учет ионной конфигурации приводит в рассматриваемых областях изменения R к значительным изменениям потенциальных кривых. На основе этого утверждается, что при наличии ионной конфигурации, имеющей подходящую симметрию и энергию, эту конфигурацию необходимо учитывать в расчетах сил взаимодействия между атомами на больших расстояниях. Подчеркивается сильная зависимость от R ионного характера состояний, полученных взаимодействием гомеополярных состояний с $n=3$ с ионной конфигурацией. При изменении R меньше чем на 1 ат. ед. (в области пересечения потенциальных кривых) ионный характер состояний изменяется от 10 до 80%. Авторы видят в этом подтверждение основного допущения, сделанного в теории неадиабатич. столкновений (Zener C., Proc. Roy. Soc., 1932, A137, 696). Т. Р.

3123. **Перекрывание приближенных волновых функций молекулы водорода. II. Ковалентный и ионный характер молекулы H_2. Бронстейн, Симпсон** (Overlaps of trial functions for the hydrogen molecule. II. Covalent and ionic character of H_2. Braunstein Jerry, Simpson William T.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 1, 176—178 (англ.)

Вычислены интегралы перекрывания (скалярные произведения) функций ψ (Ванг) и ψ (ион) с функциями, составленными из атомных 1*s*-орбит. Получены следующие результаты для $zR=1{,}5$ [первая цифра с ψ (Ванг), вторая с ψ (ион); использованы обозначения, введенные ранее (Сообщение I, РЖХим, 1955, 54396)]: ψ (ион) 0,9505; 1,000; ψ (ПАО) 0,9817; 0,9817; ψ (ЛКАО) 0,9875; 0,9875; ψ (Ванг) 1,000; 0,9505; ψ (Вейнбаум) 0,9980; 0,9681; ψ (Джемс и Кулидж) 0,9852; 0,9556. Вследствие неортогональности функций ψ (Ванг) и ψ (ион) скалярные произведения этих функций с функцией Джемса и Кулиджа нельзя интерпретировать как степени ковалентного и ионного характера основного состояния молекулы H_2. Предложен следующий выбор трех взаимно ортогональных функций: 1) ψ (атомн.) = ψ (ПАО), 2) ψ (ковал.) = N [ψ (Ванг)—0,9817 ψ (ПАО)], 3) ψ (ион′) = N {N [ψ (ион) — 0,9817 ψ (ПАО)] + 0,3663 ψ (ковал.)}. Скалярные произведения c_a (первая цифра), c_c (вторая цифра) и c_i' (третья цифра) функций ψ (атомн.), ψ (ковал.) и ψ (ион) на функции ψ составляют: ψ (ион) 0,9817; 0,0697; 0,1772; ψ (ПАО) 1,000; 0; 0; ψ (ЛКАО) 0,9941; 0,0611; 0,0897; ψ (Ванг) 0,9817; 0,1904; 0; ψ (Вейнбаум) 0,9896; 0,1394; 0,0357; ψ (Джемс и Кулидж) 0,979; 0,125; 0,015. При этом численные значения c_c и c_i являются мерой соответственно ковалентного и ионного характера состояния. Указано, что сделанный выбор ортогональных волновых функций не является единственным и что в первую очередь требуется так уточнить ψ (атомн.), чтобы энергия связи в состоянии с волновой функцией ψ (атомн.) равнялась нулю (в случае ψ (атомн.) = ψ (ПАО) энергия связи равна 2,56 *эв*). Приведены двумерные графики, представляющие электронную плотность в состояниях ψ (ПАО), ψ (ковал.), ψ (Ванг), ψ (ион), ψ (ЛКАО) на оси молекулы как функцию двух переменных — координат обоих электронов. Т. Р.

3124. **Исследование комбинированного приближенного метода. Прёйсс** (Untersuchungen zum kombinierten Näherungsverfahren. Preuss H.), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 5, 365—373 (нем.)

Комбинированный приближенный квантовомеханич. метод расчета, предложенный Гельманом (C. r. Acad. sci. URSS, 1934, 3, 444), применен для вычисления энергий связи и равновесных межъядерных расстояний в молекулярных ионах щел. металлов и для исследования устойчивости ионов гидридов щел. металлов. Рассматривая движение валентного электрона в поле атомных остатков с помощью эффективного потенциала Гельмана $V = A\,[\exp(-\varkappa r_a)/r_a + \exp(-\varkappa r_b)/r_b]$, произведено вариационное вычисление энергии связи и равновесного межъядерного расстояния с помощью двухпараметрической функции $\psi = \exp[-\alpha(r_a + r_b)]\,\{1 + \gamma^2 (r_a - r_b)^2\}$. Учитывая, что вариация параметра γ приводит к понижению энергии, малому по сравнению с произволом в определении эффективного потенциала, положено: $\gamma = 0$. Получены следующие результаты (первая цифра — энергия связи E в *эв*, вторая — равновесное межъядерное расстояние R в ат. ед.): Na_2^+ 1,06; 6,82; K_2^+ 0,93; 8,47; Rb_2^+ 0,80; 8,60; Cs_2^+ 0,80; 9,17. Сравнением полученных результатов с эксперим. данными для нейтр. молекул щел. металлов показано, что вычисленные значения E и R для молекулярных ионов щел. металлов больше, чем соответствующие величины для нейтр. молекул. Аналогичным методом исследованы молекулярные ионы гидридов щел. металлов. Вычисления указывают на неустойчивость этих молекул (на отсутствие энергии связи). Приведена также грубоколич. оценка, показывающая, что разность энергий связи молекулярных ионов и нейтр. молекул щел. металлов положительна. Обсуждаются возможности дальнейшего развития комбинированного приближенного метода — путем введения трехпараметрич. эффективного потенциала $V = (A/r + B)\exp(-2\varkappa r)$ или же путем уточнения значений параметров A и $\varkappa$ в случае двухпараметрич. эффективного потенциала. Для вариационных вычислений атомных уровней 1*s*, 2*s*, 2*p* (и уточненных значений A и $\varkappa$), соответствующих двухпараметрич. потенциалу, предложены пробные функции, отличные от водородоподобных (состоящие из экспоненциальных членов): $\psi = [\exp(-\alpha r) + \gamma \exp(-\beta r)] \times A(\alpha, \beta, \gamma)$, где $A(\alpha, \beta, \gamma)$ — нормировочный множитель; α, β, γ — параметры, различные для 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-состояний. Т. Р.

3125. **Структура отрицательных молекулярных ионов водорода [H_2^-] и кислорода [O_2^-]. Объяснение критических частот в ионосфере на основании собственных частот отрицательного иона кислорода. Ионеску** [Structura ionilor negativi moleculari de hidrogen (H_2^-) şi de oxigen (O_2^-). Explicarea frecvenţelor critice din ionosferă cu ajutorul frecvenţelor proprii ale ionilor negativi de oxigen. Ionescu Th. V.], Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Române. Sec. mat. şi fiz., 1954, 6, № 2, 339—386 (рум.; резюме русс., франц.)

Обзор работ автора по обнаружению молекулярных ионов [H_2^-] и [O_2^-], измерению их частот и квантовомеханическим расчетам энергетич. уровней этих ионов. На основе теоретич. данных, подтвержденных эксперим. исследованиями ионосферы, автор делает вывод о рассеянии ионов O_2^- во всей ионосфере, что дает возможность объяснить ряд явлений в верхних слоях атмосферы, а также тонкую структуру наблюдаемых в ионосфере крит. частот, возникающих под влиянием действия магнитного поля Земли на отрицательный ион. Т. М.

3126. **Замечание к теории сверхсопряжения. И'Хая** (Note on hyperconjugation. I'Haya Y.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1165 (англ.)

В работах, посвященных теоретич. рассмотрению явления сверхсопряжения, имеет место произвол в вы-

боре величины поправочного члена для квазиатома H_2 или H_3 δ ($\delta\beta_{CC} = \alpha - \alpha_C$, α — кулоновский интеграл квазиатома H_2 или H_3, $\beta_{CC} = \gamma_{CC} - S\alpha_{CC}$). Предлагается считать α равным энергии ε разрыхляющей $1s - 1s$ молекулярной орбиты квазиатома H_2, поскольку $\varepsilon_{1s-1s} \approx \alpha_H - \beta_{HH} / (1 - S_{HH})$, где $\alpha_H = \varepsilon_{1s} + \omega$; $\omega = \int u_b aa + {}^1/_2 (J_{aa} + J_{ab})$; $\beta_{HH} \approx \int u_b ab - S_H \int u_b aa + \int aa \mid ab - {}^1/_2 \int_{HH} (J_{aa} + J_{ab})$, u_b — функция потенциальной энергии электрона в поле положительного иона H_b^+. При эффективных зарядах ядер водорода, равных 1, методом ЛКАО найдено (для межъядерного расстояния в 1,780 А): $J_{aa} = -17,00$; $J_{ab} = -7,89$, $\int u_b\, aa = -8,04$; $\int u_b\, ab = -4,11$; $\int aa \mid ab = -3,36$; $S_{HH} = 0,282$; $\alpha_H = -9,19$; $\beta_H = -1,18$ (при $\varepsilon_{1s} = -13,595$), $\varepsilon = -6,42$ *эв*. Путем выражения $\varepsilon = \alpha$ через интегралы атомов углерода ($\alpha_C = -7,2$ *эв*; $\beta_{CC} = -2,56$ *эв*) найдено: $\delta = -0,3$. Результаты расчетов, произведенных с использованием этого значения параметра δ, приведены в следующей статье (реф. 3127). Т. Р.

3127. Энергия сопряжения третьего порядка. **И'Хая** (Third-order conjugation energies. I'H a y a Y.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1171 (англ.)

Приводятся результаты расчета энергии сопряжения третьего порядка E_3 (энергии сверхсопряжения второго порядка) для различных длин связей С—С. Расчеты произведены для этана, этилена и метильной группы методом ЛКАО при следующих условиях: 1) интеграл β принят пропорциональным интегралу S (в более ранних работах интеграл γ считался пропорциональным S); 2) для параметра δ принято значение —0,3, определенное теоретически в предыдущей работе (реф. 3126); 3) вместо эмпирич. значения интеграла неортогональности орбит в группах $C - H_2$ и $C - H_3$ S^* использовано его теоретич. значение: $S^* = 0,541$; 4) интегралы неортогональности несоседних орбит считаются равными нулю. Найдены значения E_3 в $|\beta|$ [в скобках r (С—С) в А]: 0,0157 (1,55); 0,0169 (1,53); 0,0214 (1,46); 0,0266 (1,39); 0,0303 (1,35); 0,0323 (1,33). При использовании этих значений E_3 найдена энергия сопряжения бензола —1,0383 β. Из сравнения с опытным значением 75 *ккал* найдено $\beta = -72,2$ *ккал*, так что E_3 для указанных расстояний составляют в *ккал*: 1,13; 1,22; 1,55; 1,92; 2,19 и 2,33. Т. Р.

3128. О приближенном методе определения орбит. **Лефевр** (Une méthode approchée de détermination d'orbitales. L e f e b v r e R o l a n d), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1094—1095 (франц.)

Дана совокупность ортонормированных функций $\overline{\varphi}_i$, представляющих исходное приближение к орбитам φ_i. В следующем приближении принимается, что $\varphi_i = \overline{\varphi}_i + \Sigma_{k \neq i} c_{ki} \overline{\varphi}_k$ (1). При использовании выражений (1) строится волновая функция системы электронов Φ в виде одного определителя Слейтера или в виде заданной линейной комбинации определителей. Затем для функции Φ получают разложение по определителям $\overline{\Psi}'_e$, в котором отбрасывают малые члены, нелинейные относительно c_{ki}: $\Phi = \overline{\Phi} + \Sigma_l \mu_e \overline{\Psi}'_e$ с $\Phi = \Sigma_k \lambda_k \overline{\Psi}_k$. Минимизация энергии, отвечающей функции Φ, сводится при этом к проблеме наложения конфигураций. Определив коэффициенты наложения μ_l, вычисляют связанные с ними линейными соотношениями коэффициенты c_{ki} и получают искомые приближенные орбиты φ_i. Приведены результаты применения предложенного метода к расчету молекулярных орбит *транс*-бутадиена. В качестве исходного приближения были выбраны орбиты Хюккеля $\varphi_1 = 0,437\,\sigma_1 + 0,785\,\sigma_2$, $\varphi_2 = 0,429\,\sigma_3 + 0,791\,\sigma_4$. Автор получил $\varphi_1 = 0,494\,\sigma_1 + 0,744\,\sigma_2$; $\varphi_2 = 0,524\,\sigma_3 + 0,718\,\sigma_4$, что хорошо согласуется с результатами расчета по методу ЛКАО с самосогласованием: $\varphi_1 = 0,501\,\sigma_1 + 0,736\,\sigma_2$, $\varphi_2 = 0,524\,\sigma_3 + 0,718\,\sigma_4$. Указано, что вычисленное значение энергии возбужденного состояния ${}^1\Psi_1^{\prime 2,3}$ всего на 0,2 *эв* отличается от значения, найденного при учете шести наиболее низких конфигураций симметрии B_u. М. А.

3129. Изучение азулена по методу молекулярного самосогласованного поля. **Жюльг** (Étude de l'azulène par la méthode du champ moléculaire self-consistant. J u l g A n d r é), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 5, 377—381 (франц.)

Расчет молекулы азулена произведен по методу ЛКАО с самосогласованным полем в обычном π-электронном приближении. При этом использованы водородоподобные $2p_z$-орбиты с эффективным зарядом $Z = 3,18$. Учитывались все молекулярные интегралы; трех- и четырехцентровые интегралы определялись по приближенной ф-ле (Sklar, J. Chem. Phys., 1939, **7**, 984). Принята плоская форма молекулы с расстояниями: 1,40А для периферич. связей; 1,44 А для общей связи пяти- и семичленного колец (9—10). Найдены следующие молекулярные орбиты для основного состояния: $\varphi_1 = 0,203\chi_1 + 0,181\chi_2 + 0,203\chi_3 + 0,307\chi_9 + 0,261\chi_4 + 0,226\chi_5 + 0.213\chi_6 + 0,226\chi_7 + 0,261\chi_8 + 0,307\chi_{10}$; $\varphi_2 = -0,255\chi_1 - 0,295\chi_2 - 0,255\chi_3 - 0,171\chi_9 + 0,085\chi_4 + 0,328\chi_5 + 0,425\chi_6 + 0,328\chi_7 + 0,085\chi_8 - 0,171\chi_{10}$; $\varphi_3 = -0,178\chi_1 + 0,178\chi_3 + 0,289\chi_9 + 0,406\chi_4 + 0,315\chi_5 - 0,315\chi_7 - 0,406\chi_8 - 0,289\chi_{10}$; $\varphi_4 = 0,243\chi_1 + 0,512\chi_2 + 0,243\chi_3 - 0,302\chi_9 - 0,274\chi_4 + 0,126\chi_5 + 0,355\chi_6 + 0,126\chi_7 - 0,274\chi_8 - 0,302\chi_{10}$; $\varphi_5 = 0,469\chi_1 - 0,469\chi_3 - 0,377\chi_9 + 0,155\chi_4 + 0,357\chi_5 - 0,357\chi_7 - 0,155\chi_8 + 0,337\chi_{10}$; $\varphi_6 = 0,054\chi_1 - 0,388\chi_2 + 0,054\chi_3 + 0,371\chi_9 - 0,459\chi_4 - 0,155\chi_5 + 0,547\chi_6 - 0,155\chi_7 - 0,459\chi_8 + 0,371\chi_{10}$. Первый потенциал ионизации составляет 8,04 *эв*. Вычислены заряды у атомов $q_1 = q_3 = 1,049$; $q_2 = 0,997$; $q_4 = q_8 = 0,908$; $q_5 = q_7 = 1,034$; $q_6 = 0,938$. При сопоставлении полученных величин зарядов у атомов с результатами расчетов по методу ЛКАО (Pullman B., Berthier G., C. r. Acad. sci., 1948, **227**, 677) и по методу свободного электрона обнаружено существенное отличие: согласно последним методам, все атомы пятичленного кольца имеют отрицательные заряды, остальные пять атомов заряжены положительно. Вычисленное значение дипольного момента составляет 1,7 D. Энергия перехода $N \to V_1$ составляет 3,6 *эв*, между тем как экспериментально известна полоса около 1,8 *эв*. Если для атомных интегралов использовать значения, принимаемые в полуэмпирич. теории (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83), то энергия перехода $N \to V_1$ снижается до 2,8 *эв*. Выведено приближенное соотношение, связывающее изменение энергии электронного перехода $\Delta(E_1 - E_N)$ при включении в молекулу азулена группы CH_3 с разностью зарядов $q_1 - q_N$ у рассматриваемого атома азуленового ядра для молекулы в возбужденном и основном состояниях $\Delta(E_1 - E_N) = k\overline{V}(q_1 - q_N)$ (1). На основании соотношения (1) произведена оценка смещений спектральных полос в различных метилазуленах (первая цифра указывает положение заместителя в молекуле, затем следует теоретич. значение $\lambda_{макс}$ в $m\mu$, в скобках приведены экспериментальные $\lambda_{макс}$): 2, 676 (676); 3, 738 (738); 4, 672 (680); 5, 717 (717); 6, 658 (681). Теор. определены смещения полярографич. потенциала полуволны при переходе от азулена к его метильным производным. М. А.

3130. Молекулярные диаграммы некоторых ароматических углеводородов. Шальве, Пельтье (Diagrammes moléculaires de quelques hydrocarbures aromatiques. Chalvet Odilon, Peltier Jean), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 17, 1709—1711 (франц.)

Методом линейных комбинаций атомных орбит рассчитаны молекулярные диаграммы 1,2,1′,2′-антраантрацена (I), 1,2,3,4-дибензпирена (II), 3,4,9,10-дибензпирена (III) и 1,2-бензпирена (IV). Соответствующие энергии π-электронов равны $26\alpha + 36{,}484\beta$; $24\alpha + 34{,}030\beta$; $24\alpha + 33{,}954\beta$ и $20\alpha + 28{,}336\beta$. Приведены индексы связей и межатомные расстояния для каждого из указанных соединений (см. схему). Отмечено, что полученные результаты в случае III находятся в хорошем согласии со значениями, полученными методом таблиц (реф. 3135). М. П.

3131. Энергии резонанса и распределение зарядов в ненасыщенных углеводородных радикалах и ионах. Брикстон, Попл (Resonance energies and charge distributions of unsaturated hydrocarbon radicals and ions. Brickstock A., Pople J. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 9, 901—911 (англ.)

Упрощенная теория молекулярных орбит, основанная на многоэлектронном гамильтониане (РЖХим, 1955, 28255), применяется к расчету энергий сопряжения (ЭС) и распределения плотности π-электронов ионов и радикалов альтернантных углеводородов. Полная энергия π-электронов сопряженной системы E_π с четным числом π-электронов $2N$ равна $\Sigma_\mu P_{\mu\mu}(U_{\mu\mu} + {}^1/_4 P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu}) + 2\,\Sigma_{\mu<\nu} P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} + \Sigma_{\mu<\nu}\{(P_{\mu\mu}-1)(P_{\nu\nu}-1) - {}^1/_2 P^2_{\mu\nu}\}\,\gamma_{\mu\nu}$, где $P_{\mu\nu} = 2\,\Sigma\, x_{i\mu} x_{i\nu}$; $x_{i\mu}$ — коэфф. разложения i-той молекулярной волновой функции ψ_i по атомным орбитам Φ_μ, суммирование производится по всем занятым уровням; $\gamma_{\mu\nu}$ — электростатич. кулоновское взаимодействие двух атомов в состояниях Φ_μ и Φ_ν соответственно; $U_{\mu\mu}$ — кулоновский, а $\beta_{\mu\nu}$ — резонансный интегралы. Для систем с нечетным числом π-электронов сумма $P_{\mu\nu}$ разбивается на две части: по уровням, занятым электронами со спином α и по уровням со спином β (РЖХим, 1955, 6978): $P_{\mu\nu} = P^\alpha_{\mu\nu} + P^\beta_{\mu\nu}$ и $E_\pi = \Sigma_\mu (P_{\mu\mu}U_{\mu\mu} + P^\alpha_{\mu\mu}P^\beta_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu}) + 2\Sigma_{\mu<\nu} P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} + \Sigma_{\mu<\nu}\{(P_{\mu\mu}-1)(P_{\nu\nu}-1) - [(P^\alpha_{\mu\nu})^2 + (P^\beta_{\mu\nu})^2]\}\,\gamma_{\mu\nu}$. Доказывается, что для катиона и аниона одного и того же альтернантного углеводорода $P^+_{\mu\mu} + P^-_{\mu\mu} = 2$, т. е. распределение положительного заряда в катионе совпадает с распределением отрицательного заряда в анионе; $P^+_{\mu\nu} = -P^-_{\mu\nu}$ (если $\mu \neq \nu$ и атомы μ и ν принадлежат к одному классу) и $P^+_{\mu\nu} = P^-_{\mu\nu}$ (если атомы μ и ν принадлежат к разным классам), т. е. порядки всех связей одинаковы. Для радикалов с нечетным числом электронов $P_{\mu\mu} = 1$, т. е. плотность зарядов распределена равномерно; $P^\alpha_{\mu\nu} = -P^\beta_{\mu\nu}$, если атомы μ и ν принадлежат к одному классу, и $P^\alpha_{\mu\nu} = P^\beta_{\mu\nu}$, если они принадлежат к разным классам. Для энергии сопряжения альтернантной молекулы с $2N$ π-электронами, вычисляемой как разность $E_\pi - NE_\pi$ этилена, получается $2\,[\Sigma^*_{\mu<\nu} P_{\mu\nu} - N]\,\beta + {}^1/_2\,\Sigma_{\mu<\nu} P^2_{\mu\nu} \times (\gamma_{12} - \gamma_{\mu\nu})$ (Σ^* — означает, что $\mu = \nu - 1$). Для E_π аниона — E_π катиона получается $2U + \gamma_{11}$, т. е. то же, что и из классич. соображений, следовательно, ЭС катиона и аниона одинаковы. ЭС катиона и радикала приближенно вычисляется, если положить $P_{\mu\nu}$ равными соответствующим величинам одноэлектронной задачи. Разность ЭС катиона и радикала положительна и равна $\Sigma_{\nu<\nu} x^2_{0\mu} x^2_{0\nu} (\gamma_{11} - \gamma_{\mu\nu})$. Последнее подтверждается опытом. В одноэлектронной теории (Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., 1950, 18, 265) этой разницы не получается. С использованием найденных ранее интегралов (РЖХим, 1955, 83) вычислены значения ЭС (в *ккал/моль*) ионов (первая цифра) и радикалов (вторая цифра): аллила (60,2; 31,0), *транс*-пентадиенила (99,8; 54,6), бензила (162,5; 122,9), дифенилметила (302,9; 248,7); трифенилметила (432,1; 370,3) 1-фенилаллила (199,9; 151,1) и 2-фенилаллила (177,0; 147,8). Полученные значения по порядку величины совпадают с эксперим. оценками. Для расчета распределения зарядов оцениваются $P_{\mu\nu}$ многоэлектронной задачи путем введения в одноэлектронный гамильтониан поправок на взаимодействие электронов и решения задачи по теории возмущений в первом приближении. В результате для всех катионов получается сдвиг электронов к центру системы. Напр., для всех фенильных групп плотность заряда в мета- и пара-положениях уменьшена по сравнению с одноэлектронной теорией. Э. Б.

3132. К определению порядка связи в квантовой химии. Бингель (Zur Definition der Bindungsordnung in der Quantenchemie. Bingel W.), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 5, 436—439 (нем.)

Обсуждаются различные определения порядка связи p для сопряженных и ароматич. систем в методе валентных схем. Определение, данное Паулингом (J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2705), некорректно из-за пренебрежения интегралами неортогональности между функциями отдельных валентных схем $S_{\alpha,\beta}$ и должно при учете $S_{\alpha,\beta}$ иметь вид: $p_{rs} = \Sigma_{\alpha,\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta} \varphi^{r,s}_{\alpha,\beta} / \Sigma_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta}$ (1), где a_α — коэфф., с которым валентная функция данной схемы входит в волновую функцию системы, $\varphi^{r,s}_{\alpha,\beta}$ — множитель, с помощью которого учитывается, что сумма в числителе распространяется только на те схемы, в которых атомы r и s соединены валентным штрихом. При подходящем выборе множителей $\varphi^{r,s}_{\alpha,\beta}$ определение (1) совпадает с определением Пенни (Penney W. G., Proc. Roy. Soc., 1937, A158, 306) $p_{rs} = -{}^4/_3 \cdot \overline{s_r \cdot s_s}$, где $\overline{s_r \cdot s_s}$ — среднее значение спин-векторов π-электронов атомов r и s. Действительно, из сравнения выражения энергии $2N$ π-электронов, получаемого методом «островов» Паулинга $E = Q + \Sigma_{r>s} c_{rs} J_{rs}$, $c_{rs} = \Sigma_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha,\beta}$, где Q — кулоновский интеграл, J_{rs} — обменный инте-

грал, $\gamma^{r,s}_{\alpha,\beta}$ — число, равное $^1/_2$, если атомы r и s находятся на разных островах (I) или $+1$ (-1), если атомы r и s находятся на одном острове и разделены нечетным (четным) числом связей (II), и выражения энергии $2N$-электронной задачи, получаемого с помощью векторной модели Дирака $E = Q - {^1/_2}\Sigma_{rs}(1 + 4\overline{s_r s_s})$, следует $c_{rs} = -{^1/_2}(1 + \overline{4s_r s_s})$. Откуда $p_{rs} = {^1/_3}(1+2c_{rs}) = \Sigma_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta}\varphi^{r,s}_{\alpha,\beta}$, если положить $\varphi^{r,s}_{\alpha,\beta} = {^1/_3}(1 + 2\gamma^{r,s}_{\alpha,\beta})$. Так как $\varphi^{r,s}_{\alpha\beta}$ равно нулю при условии I, $+1$ (-1) при условии II, то $p_{rs} = \Sigma'_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta} - \Sigma''_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta}$ (2), где первая (вторая) сумма распространена по всем парам структур, для которых выполняется условие II. Выражение (2) в противоположность определению Паулинга инвариантно относительно выбора системы независимых валентных структур и позволяет произвести более удобный расчет p, чем по ф-ле Пенни. В приближении, когда все обменные интегралы между ближайшими соседями приравниваются друг к другу, а остальными пренебрегают, ф-ла (2) позволяет вычислять отдельные p, тогда как ф-ла Пенни дает только среднее значение p для всей молекулы, и для определения отдельных p приходится прибегать к методам теории возмущений. Н. Г.

3133. К определению порядка связи и свободной валентности в квантовой химии. Бингель (Zur Definition der Bindungsordnung und der freien Valenz in der Quantenchemie. Bingel W.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 10, 824—827 (нем.)

Порядок связи p, определенный в предыдущей работе (реф. 3132), подчиняется некоторому соотношению нормировки: $\Sigma_s p_{rs} = 1$; $r \neq s$ (1). Это соотношение можно распространить и на случай нечетного числа электронов, введя добавочную фиктивную орбиту x: $\Sigma_s p_{rs} + p_{rx} = 1$; $r \neq x$, $s \neq r$; $\Sigma_s p_{xs} = 1$; $r = x$, $s \neq x$. Пользуясь (1), можно упростить выражение для свободной валентности F, которая определяется как сумма p для связей со всеми атомами s, не соседними с данным атомом r, $F_r = \Sigma''_s p_{rs} = \Sigma''_s p_{rs} = 1 - \Sigma'_s p_{rs}$; сумма Σ' распространена по всем атомам s, соседним с r. То же самое выражение для F получается и в случае нечетного числа электронов, если включить в число «несоседних» атомов также и добавочный фиктивный атом x $F'_r = \Sigma''_s p_{rs} + p_{rx} = 1 - \Sigma'_s p_{rs}$. Полученное выражение для F'_r инвариантно по отношению к выбору системы независимых структур (если использовать p, определенный автором), чем оно выгодно отличается от данного ранее определения (Daudel R., Pullman A., C. r. Acad. sci., 1945, **220**, 888), и одинаково для случаев четного и нечетного числа электронов, в чем его преимущество перед не совсем корректным определением (Moffitt W., Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 373). Приведенные ур-ния сравниваются с соответствующими ур-ниями метода МО. По выведенным ф-лам вычислены значения F для этилена ($F_1 = F_2 = 0$), бензола ($F = -0{,}246$), аллильного радикала ($F_1 = F_3 = {^1/_3}$; $F_2 = -{^1/_3}$) и нафталина ($F_\alpha = -0{,}206$; $F_\beta = -0{,}220$). Н. Г.

3134. Длины связей в молекулах ненасыщенных углеводородов. Дис (The bond lengths of unsaturated hydrocarbons. Deas Herbert D.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 377, 670—681 (англ.)

Метод стандартных возбужденных состояний, предложенный ранее (Hall G. G., Proc. Roy. Soc., 1952, **A213**, 102), применен для нахождения равновесной конфигурации ядер в молекулах ненасыщ. углеводородов. Получено следующее приближенное выражение для полной энергии молекулы: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \Sigma^{2p}_{\lambda}\Sigma^{2p}_{\mu} N_{\lambda\mu}[U_{\lambda\mu} + p_{\lambda\mu}V_{\lambda\mu} + p^2_{\lambda\mu}W_{\lambda\mu}]$. Здесь ε_0 не зависит от конфигурации ядер; $N_{\lambda\mu} = 1$, если ядра λ и μ являются ближайшими соседями и $N_{\lambda\mu} = 0$ в остальных случаях; $U_{\lambda\mu}$ — вклад σ-электронов, а $p_{\lambda\mu}V_{\lambda\mu}$ и $p^2_{\lambda\mu}W_{\lambda\mu}$ — вклады π-электронов в энергию молекулы. Через $p_{\lambda\mu}$ обозначен элемент матрицы порядков связей: $p_{\lambda\mu} = 2\Sigma^{p}_{\alpha=1}\bar{t}_{\alpha\lambda}t_{\alpha\mu}$, где $t_{\mu\nu}$ — коэфф. в разложении молекулярной орбиты π-электрона ψ_μ по нормированным локализованным стандартным орбитам χ_ν; $\psi_\mu = \Sigma^{2p}_{\nu=1} t_{\mu\nu}\chi_\nu$ ($2p$ — число атомов углерода). Предполагая, что функции $U_{\lambda\mu}$, $V_{\lambda\mu}$ и $W_{\lambda\mu}$ 1) не зависят от λ и μ, 2) одинаковы для всех молекул ненасыщ. углеводородов, 3) зависят только от длины r_l связи между ядрами μ и λ, и заменяя функции U, V, W функциями ε_1, ε_2, ε_3, можно получить выражение для полной энергии молекулы в виде: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \Sigma^{L}_{l=1}[\varepsilon_1(r_l) + p_l\varepsilon_2(r_l) + p_l^2\varepsilon_3(r_l)]$, где L — число связей С—С в молекуле. Полагая $dp_l/dr_l = 0$, т. е. пренебрегая зависимостью порядка связи от малых колебаний длины связи около $r_0 = 1{,}40$ А по сравнению с зависимостью порядка связи от индекса l (т. е. от расположения данной связи в молекуле), необходимое условие минимума полной энергии молекулы для каждой связи записывается в виде: $d\varepsilon_1(r)/dr + pd\varepsilon_2(r)/dr + p^2 d\varepsilon_3(r)/dr = 0$. Полагая $d\varepsilon_i(r)/dr = a_i + b_i\rho$ ($i=1,2,3$), где $a_i = [d\varepsilon_i(r)/dr]_{r=r_0}$ и $\rho = r - r_0$, получена следующая ф-ла, связывающая длину r и порядок p связи в молекуле ненасыщ. углеводорода: $r = r_0 - (a_1 + a_2p + a_3p^2):(b_1 + b_2p + b_3p^2)$. Подбором коэфф. a_i, b_i (методом наименьших квадратов) из эксперим. длин связей в этилене, нафталине и антрацене получено соотношение: $r = (1{,}40 + 2{,}27p^2 - 17{,}38p + 9{,}70)/(176{,}08p^2 - 186{,}08p + 100)$. Т. Р.

3135. Об усовершенствовании метода таблиц. Шальве (Sur un perfectionnement de la méthode des abaques. Chalvet Odilon), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 8, 871—873 (франц.)

Ранее (C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 165) было показано, что в первом приближении порядок связи между атомами углерода в альтернантном углеводороде с конденсированными ядрами зависит только от «типов» соседних связей (типом связи называют число π-связей, расположенных у концов рассматриваемой связи). В соответствии с этим были составлены таблицы, позволяющие без расчета находить порядки связей и индексы свободной валентности. Для увеличения точности метода автор предлагает характеризовать связь более детально: связи с данным типом ближайшего соседства могут различаться в зависимости от типов связей более далеких соседей. По классификации автора, напр., связи 1—2 и 6—7 в молекуле 3, 4, 9, 10-дибензпирена (I) имеют различное обозначение: (3_{244}, 3_{244}) и (3_{234}, 3_{234}) соответственно. На основании улучшенного метода таблиц построена молекулярная диаграмма I (см рис.).

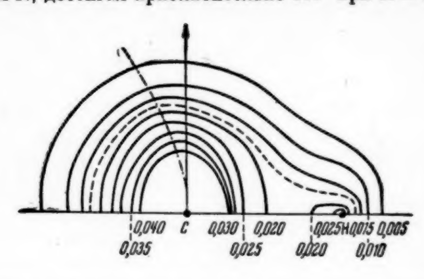
По эмпирич. ф-ле (Coulson C. A. и др., Proc. Roy. Soc., 1951, **A207**, 306) определены межатомные расстояния в А для связей *A* 1,372; *B* 1,407; *C* 1,402; *D* 1,378; *E* 1,397; *F* 1,376; *G* 1,405; *H* 1,403; *I* 1,390; *J* 1,420; *K* 1,363. Большое значение индекса свободной валентности в положении 5 указывает на возможность р-ций замещения в этом положении; связь 6—7 должна обладать большой способностью к присоединению. М. А.

3136. Тенденция к сопряжению ароматического углерода и батохромный эффект метильных групп. Пюльман, Бертье (Le pouvoir de conjugaison des carbones aromatiques et l'effet bathochrome des méthyles. Pullman Bernard, Berthier Gaston), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 2, 114—118 (франц.)

Для суждения о величине батохромного сдвига в спектре поглощения альтернантных углеводородов при замещении атома Н группой CH_3 предлагается приближенная ф-ла: $\Delta_{N\to V_1} = B\Delta F_n$ (1), где $\Delta_{N\to V_1}$ — изменение энергии перехода $N \to V_1$, обусловленное введением в молекулу метильной группы; ΔF_n — разность индексов свободной валентности *n*-го атома С в незамещ. углеводороде для основного и первого возбужденного состояний молекулы; $B = A/2K$. Ф-ла (1) получена путем комбинации выражений $\Delta_{N\to V_1} = \Delta_j - \Delta_i = Ac^2_{nj}$, и $\Delta F_n = 2c^2_{nj} K_j$, и справедливость ее легко доказывается в рамках используемого здесь метода ЛКАО (c_{nj} — коэфф. при *n*-й атомной орбите; Δ_j и Δ_i — смещения уровней энергии K_j и K_i основного и первого возбужденного состояний, обусловленные введением метильной группы). По мнению авторов, индекс свободной валентности является мерой тенденции к сопряжению и можно утверждать, что батохромный сдвиг в спектре поглощения зависит от разности тенденций к сопряжению атома С в двух состояниях молекулы. Приведены таблицы, в которых содержатся эксперим. данные о батохромных смещениях в спектрах поглощения различных метилбензантраценов и метилбензфенантренов, а также результаты расчетов величин F_n, ΔF_n и $\Delta_{N\to V_1}$. Отмечается, что существует полный параллелизм между теоретич. значениями $\Delta_{N\to V_1}$ и ΔF_n для всех положений заместителя. Ф-ла (1) оказывается в более удовлетворительном соответствии с экспериментом, чем ф-ла старой теории, согласно которой $\Delta_{N\to V_1} \sim F_n$ (C. r. Acad. sci., 1947, **224**, 1354). М. А.

3137. К теории направленных валентностей; поляризация атома углерода протоном. Ру, Додель (Sur la théorie de la valence dirigée: polarisation d'un atome de carbone par un proton. Roux Monique, Daudel Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1091—1093 (франц.)

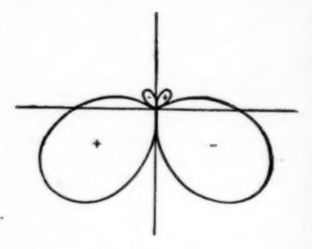
Произведена попытка интерпретации направленных валентностей путем исследования распределения электронной плотности ρ в атоме углерода в состоянии ^5S, поляризованном протоном, находящимся на расстоянии 1,09А. Состояние электронов описывается волновой функцией $\psi(1, 2, 3, 4, 5, 6) = \det | s_\alpha(1) | s_\beta(2) Te_{1\alpha}(3)\, Te_{2\alpha}(4) \times Te_{3\alpha}(5)\, \varphi_\alpha(6)$ с ортогонализованными функциями Слейтера $1s = (Z^3/\pi)^{1/2} e^{-Zr}$; $Z = 5{,}7$; $2s = (re^{-cr} - Ke^{-ar})N$, где $c = 1{,}625$; $a = 5{,}7$; $K = 1{,}544$; $N = \sqrt{1/0{,}063 \times 4\pi}$ и гибридными тетраэдрич. орбитами Te_i и связывающей орбитой $\varphi = Te_4 + 1s_H$. Электронная плотность вычислялась по ф-ле $\rho = 2(1s)^2 + (Te_1)^2 + (Te_2)^2 + (Te_3)^2 + (\varphi)^2$. В плоскости, содержащей ядра С и Н, построены линии равной электронной плотности $\rho = \text{const}$ (см. рис.). В этой же плоскости на дуге окружности радиуса *R*, проведенной от линии связи вокруг ядра С, отмечена точка *P*, в которой плотность ρ максимальна. Угол HCP, близкий к 90° для малых *R*, возрастает с увеличением *R*, достигая приблизительно 110° при $R = 1{,}09$А.



Этот угол, по мысли автора, определит направление новой связи CH, если еще один протон проникнет в электронное облако атома С. М. А.

3138. О новых гибридных орбитах типа π тетраэдрической симметрии. Джакометти (Su dei nuovi orbitali ibridi di tipo π a simmetria tetraedrica. Giacometti G.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 3, 507—508 (итал.)

Рассматриваются гибридные орбиты типа π в тетраэдрич. ионах и молекулах [напр. SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $Ni(CO)_4$]. Тетраэдр вписывается в куб. Орбиты имеют вид, изображенный на рис. Тетраэдрич. орбита выражается как $\tau_1 = (1/\sqrt{2})[\sqrt{1-a^2} \times (p_x + p_y) - (a/\sqrt{3}) \times (d_{yz} + d_{xz} + 2d_{x^2-y^2})]$. Остальные две орбиты получаются в результате применения к τ_1 операций симметрии группы T_d; $a = \sqrt{3}/2$.



Орбиты типа σ имеют вид: $\sigma_{11} = (1/2)s + [(1/4 - b^2)^{1/2}(p_x - p_y - p_z) + b\,(d_{yz} - d_{xz} - d_{xy})]$, $b = 1/\sqrt{8}$. М. В.

3139. О новом методе построения поверхности потенциальной энергии. Сато (On a new method of drawing the potential energy surface. Sato Shin), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 592—593 (англ.)

Предложен новый метод для расчета энергии взаимодействия трех атомов водорода, отличающийся от метода Гейтлера — Лондона введением новой функции типа Морзе для триплетного состояния H_2: $E_{tr} = De/2 \times \{\exp[-2\beta(r - r_e)] + 2\exp[-\beta(r - r_e)]\}$. Эта функция вместе с функцией для синглетного состояния позволяет определить интегралы Q_{AB}, Q_{AC}, Q_{BC}, α_{AB}, α_{AC}, α_{BC} и получить выражения общей энергии системы как функции от межатомных расстояний r_{AB} и r_{AC}, отличающиеся от выражения полученного Лондоном множителя $1/(1 + k)$, где *k* — квадрат интеграла неортогональности, что, однако, само по себе мало сказывается на получаемых результатах ввиду малости *k*. Полученная поверхность потенциальной энергии системы трех атомов водорода лучше согласуется с данными неэмпирич. расчета (Hirschfelder и др., J. Chem. Phys., 1937, 5, 697). Для лучшего согласия рассчитанной энергии активации с экспериментальной для доли кулоновского взаимодействия ρ следует принять значение $> 0{,}20$. Новый метод позволяет также строить поверхность потенциальной энергии в области $r < 1{,}0$ ат. ед. В. А.

3140. Исследование взаимодействия между стабильными молекулами и атомами. I. Теоретический расчет энергии активации реакций между молекулами и атомами методом молекулярных орбит. Гриффинг (Studies of the interaction between stable molecules and atoms. I. A molecular orbital theory of the activation energy between molecules and atoms. Griffing Virginia), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1015—1023 (англ.)

Работа является вводной в серию работ (реф. 3141—3144), в которых метод молекулярных орбит используется для исследования взаимодействия между молекулами и атомами, имеющими заполненные электронные оболочки. Молекулярные орбиты используются для расчета энергии активации и для построения диаграмм корреляции. Молекулярные орбиты реагентов и продуктов приводятся в соответствие с молекулярными орбитами состояния, названного амбивалентным комплексом. Последний определяется как комплекс, образованный молекулами AB и CD, могущий распадаться на продукты, отличные от исходных молекул (напр., AC + BD или A + BC + D). Приведены диаграммы корреляции для линейного и квадратного комплексов H_4, рассмотренных в цитированных работах. На основе рассмотрения заполнения связывающих и разрыхляющих орбит амбивалентного комплекса объяснены относительные величины энергии активации р-ций между двумя молекулами, имеющими заполненные электронные оболочки, между молекулой и радикалом и между двумя радикалами. Дано качеств. правило: путь р-ции между молекулами с заполненными электронными оболочками проходит через амбивалентный комплекс, в котором расположение ядер обладает наименьшей пространственной симметрией. Указано, что рассматриваемый метод дает колич. результаты для разности энергий системы, соответствующих двум различным геометрич. расположениям ядер. Т. Р.

3141. Исследование взаимодействия между стабильными молекулами и атомами. II. Взаимодействие между двумя атомами He. Гриффинг, Уэнер (Studies of the interaction between stable molecules and atoms. II. Interaction between two He atoms. Griffing Virginia, Wehner J. F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1024—1028 (англ.)

С помощью теории молекулярных орбит вычислена кривая потенциальной энергии взаимодействия двух атомов гелия в промежутке от $R = 0{,}6a_0$ до $R = 7{,}0a_0$. Занятые молекулярные орбиты взяты в виде линейных комбинаций атомных 1*s*-функций с эффективным зарядом ядра $Z = 27/16$. Ф-лы из опубликованной ранее работы (Roothaan C. C. J., Revs Mod. Phys., 1951, 23, 69) использованы для представления энергии системы в виде суммы интегралов по атомным орбитам. Найденная таким образом потенциальная кривая согласуется с опытом при малых межъядерных расстояниях, но область притяжения (сил Ван-дер-Ваальса) на ней отсутствует. Для согласования найденной кривой с экспериментальной в области притяжения к вычисленной кривой прибавлен член вида C/R^6. По схеме Руазана вычислены энергия ионизации электронов с занятых молекулярных орбит как функция R. Экстраполированием найденных зависимостей для $R \to \infty$ определен потенциал ионизации атома He. Получено: $I = 24{,}39$ *эв* (опыт 24,58 *эв*). Полученное значение I лучше согласуется с опытом, чем вычисленное обычным способом с помощью тех же атомных орбит. Вычитая из непосредственно найденной потенциальной кривой взаимодействия двух атомов гелия энергию ионизации электрона с разрыхляющей орбиты $\varepsilon_2(R)$ и прибавляя $\varepsilon_2(\infty)$, построена потенциальная кривая для He_2^+. Получен минимум потенциальной энергии в 2,07 *эв* на расстоянии в 1,20 A (опыт 2,5 *эв*; 1,09 A). Т. Р.

3142. Исследование взаимодействия между стабильными молекулами и атомами. III. Рассмотрение квадратной конфигурации H_4 методом молекулярных орбит. Гриффинг, Мачек (Studies of the interaction between stable molecules and atoms. III. A molecular orbital treatment of the quadratic form of H_4. Griffing Virginia, Maček Andrej), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1029—1034 (англ.)

Методом молекулярных орбит рассмотрена система, состоящая из четырех атомов H, расположенных в вершинах квадрата. Из 1*s*-орбит χ_p ($p = a, b, c, d$) атомов H составлены следующие молекулярные орбиты: $\varphi_1 = c_1(\chi_a + \chi_b + \chi_c + \chi_d)$, $\varphi_2 = c_2(\chi_a + \chi_b - \chi_c - \chi_d)$, $\varphi_3 = c_3(\chi_a - \chi_b - \chi_c + \chi_d)$, $\varphi_4 = c_4(\chi_a - \chi_b + \chi_c - \chi_d)$. Считая, что орбита φ_1 занята двумя электронами, составлены конфигурации, соответствующие различным распределениям остальных двух электронов по вырожденным молекулярным орбитам φ_2 и φ_3:

	I	II	III	IV	V	VI
φ_2	αβ		α	β	α	β
φ_3		αβ	α	β	α	α.

В первом приближении вычислена полная энергия системы при электронной конфигурации I (и равная ей энергия конфигурации II). В следующем приближении учтено взаимодействие конфигураций. Взаимодействие вырожденных конфигураций I и II приводит к образованию двух невырожденных синглетных состояний ${}^1B_{1g}$ и ${}^1A_{1g}$, а из конфигураций III—VI образуется одно синглетное ${}^1B_{2g}$ и одно триплетное ${}^3B_{2g}$-состояния. В силу высокого значения энергии разрыхляющей орбиты φ_4 эта орбита не учтена при рассмотрении низших энергетич. состояний системы. Вычислена полная энергия системы как функция длины R стороны квадрата для состояний ${}^1B_{1g}$, ${}^1A_{1g}$, ${}^1B_{2g}$ и ${}^3B_{2g}$, а также энергии молекулярных орбит. Основным состоянием является состояние ${}^3B_{2g}$. Отмечается, что используемый метод неточен при больших R (при $R \to \infty$ энергия основного состояния системы должна стремиться к $-54{,}4$ *эв*, в то время как энергия состояния ${}^3B_{2g}$, вычисленная в данной работе, при $R \to \infty$ стремится к $-50{,}6$ *эв*). Авторами сделан вывод, что полная энергия квадратного комплекса атомов H, как функция R, не имеет минимума и что вероятным промежуточным состоянием обменной р-ции $H_aH_b + H_cH_d \to H_aH_d + H_bH_c$ является не квадратное, а линейное расположение атомов H. Т. Р.

3143. Исследование взаимодействия между стабильными молекулами и атомами. IV. Энергия линейного комплекса H_4. Гриффинг, Вандерслайс (Studies of the interaction between stable molecules and atoms. IV. The energy of the linear H_4 complex. Griffing Virginia, Vanderslice Joseph T.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1035—1038 (англ.)

Метод самосогласованных молекулярных орбит (Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69) применен к линейному симметрич. комплексу H_4 с целью испытать этот метод для расчета энергий активных комплексов. Молекулярные орбиты взяты в виде линейных комбинаций атомных 1 *s*-орбит. Расчеты выполнены для следующих значений расстояния R между соседними ядрами H: $R = 1{,}4$; 1,6; 2,0 и 2,2 ат. ед. Соответствующие значения полной энергии рассматриваемого комплекса равны: —55,48; —55,99; —56,50 и —56,54 *эв*. Минимум полной энергии комплекса имеет место при $R \approx 2{,}1$ ат. ед. При этом значении R рассмат-

риваемая система образует амбивалентный комплекс определенный в реф. 3140. Найденная для $R = 1{,}4$ ат. ед. энергия ниже, чем энергия, вычисленная простым методом молекулярных орбит (Taylor R., Proc Phys. Soc., 1951, A64, 249), но выше, чем энергия, вычисленная с помощью метода молекулярных орбит с учетом взаимодействия конфигураций. Сделан вывод, что разумные значения энергии линейного комплекса H_4, полученные в работе, подтверждают применимость используемого метода к рассмотрению взаимодействия молекул с заполненными электронными оболочками при малых значениях межъядерных растений. Т. Р.

3144. **Исследование взаимодействия между стабильными молекулами и атомами. V. Рассмотрение реакции $H + H_2$ в приближении молекулярных орбит. Гриффинг, Вандерслайс** (Studies of the interaction between stable molecules and atoms. V. Molecular orbital approach to the $H + H_2$ reaction. Griffing Virginia, Vanderslice Joseph T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1039—1042 (англ.)

Метод самосогласованных молекулярных орбит применен к вычислению энергии симметрич. линейного комплекса H_3. Поскольку указанный метод предназначен для рассмотрения замкнутых электронных оболочек, то этим методом предварительно рассмотрен линейный комплекс H_3^-. Энергия комплекса H_3 найдена путем вычитания из энергии комплекса H_3^- энергии ε_2 второй молекулярной орбиты. Расчеты выполнены для значений межъядерных расстояний, лежащих в промежутке от 1,4 до 2,5 ат. ед. и для разных эффективных зарядов ядер. Найден минимум энергии комплекса H_3 ($E = -1{,}543$ ат. ед., $R \approx 2{,}0$ ат. ед.). Соответствующее значение энергии активации реакции $H_aH_b + H_c \rightarrow H_a H_c^{\cdot} + H_b$ (41 *ккал*) является неудовлетворительным. Эксперим. значение: 5—10 *ккал*, а вычисленное Слейтером (Slater J. C., Electronic Structure of Atoms and Molecules) методом молекулярных орбит с учетом взаимодействия конфигураций значение энергии активации равно 8,76 *ккал*. Т. Р.

3145. **Смещение зарядов в сопряженных молекулах при реакциях. Гринвуд** (Charge shifts and the reactions of conjugated molecules. Greenwood H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2055—2057 (англ.)

Изучены изменения конфигурации π-электронов, происходящие при атаке электроотрицательных реагентов на сопряженные молекулы. На основании расчетов, выполненных простейшим методом молекулярных орбит, при пренебрежении интегралами перекрывания, сделаны следующие выводы. 1. Энергии всех молекулярных орбит π-электронов понижаются. Понижение наиболее низкого уровня ε_1 ограничено только численным значением $\delta\alpha_r$ — изменения кулоновского интеграла в месте атаки (у r-го атома). Остальные уровни $\varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_n$ понижаются, стремясь в пределе к значениям ε_i' — к уровням энергии π-электронных орбит системы A — сопряженной системы, получающейся из рассматриваемой молекулы исключением r-го атома. При этом ε_2 стремится к ε_1', ε_3 — к ε_2' и т. д. 2. Молекулярные орбиты ψ_i ($i = 1, \ldots, n$) претерпевают следующие изменения: ψ_1 стремится к орбите, локализованной у r-го атома, а остальные молекулярные орбиты стремятся к молекулярным орбитам A: $\psi_i \rightarrow \psi_{i-1}'$. 3. У r-го атома увеличивается плотность заряда π-электронов, связанная с орбитой ψ_1, и уменьшаются плотности зарядов π-электронов, связанные с остальными орбитами. Суммарная плотность π-электронов в месте атаки увеличивается. На основе выводов 1, 2 и 3 автор утверждает, что хим. связь сопряженной молекулы с электроотрицательным реагентом образуется парой наиболее прочно связанных π-электронов (эти электроны названы автором валентными π-электронами), а не электронами, занимающими наиболее высокий уровень энергии, как это предполагалось ранее (Fukui K. и др., J. Chem. Phys., 1952, 20, 722). Т. Р.

3146. **Зависимость между длиной связи, полярностью и энергией связи. Цзинь Сун-шоу** (鍵長、鍵的極性與鍵能間的關係. 金松壽), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1955, **21**, № 2, 122—131 (кит.; резюме англ.)

В предположении, что длина и полярность связи влияют на энергию связи независимо друг от друга, эмпирически найдено следующее соотношение: $D = (ab/r^{1,66}) + 23{,}06\,(x_A - x_B)^2$ (1) или $(^1/_2)(D_{A-A} + D_{B-B}) = ab/r_{AB}^{1,66}$, где a (или b) — константа, равная 8,03 для N, O, F, H, 13,40 для других элементов и $4{,}63 + 4{,}7\,r_A$ для H в гидридах (r_A — ковалентный радиус атома, с которым связан атом H); D и r (т. е. r_{AB}) — соответственно энергия и длина связи; x_A и x_B — электроотрицательности элементов A и B, образующих связь. Выполнение соотношения (1) было проверено для энергий 83 типов простых связей. В большинстве случаев значения, вычисленные по (1), совпали с эксперим. с точностью до $\pm(1-2)$ *ккал*. В. Ш.

3147. **Строение, частоты нормальных колебаний и термодинамические функции свободных радикалов метила, метилена, метина и дикарбона. Гурвич А. М., Фрост А. В.**, Уч. зап. Моск. ун-та, 1953, № 164, 129—143

Обсуждается строение радикалов CH_3 и CH_2. Авторы считают любой радикал $CR_1R_2R_3$ плоским, усматривая доказательство этого в образовании рацемата при галоидировании оптически активного $HCR_1R_2R_3$ (Brown, Kharasch, Chao, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 3435). Эта точка зрения подтверждается квантовомеханич. расчетами. Исходя из спектроскопич. данных и теоретич. расчетов, имеющихся в литературе, авторы считают основным состоянием CH_2 синглетное и оценивают разность энергий синглетного и триплетного состояний в 5—19 *ккал/моль*, а угол H—C—H в ~140°. При оценке колебательных частот авторы исходят из предположения о неизменности характеристич. частот радикала при переходе от молекулы к свободному состоянию. Для CH_3, принимая пирамидальную модель (из этана), авторы находят основные частоты 2954, 2994 и 1486 *см*$^{-1}$; принимая плоскую модель, 2923, 3025, 1602 *см*$^{-1}$. Для CH_2 при угле H—C—H 142,5° 2944, 1472, 3149; при 180° 2918, 1480, 3173 *см*$^{-1}$. На основании приведенных частот в приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора вычислены термодинамич. функции CH_3 и CH_2 от 298,16 до 2200°K и на основании данных Герцберга термодинамич. функции CH и C_2 от 298,16 до 3000°K. Из них найдены константы равновесия р-ций $CH_4 \rightleftarrows CH_3 + H$ (1) и $CH_4 \rightleftarrows CH_2 + H_2$ (2). Авторы оценивают ΔH (CH_3—H) в р-ции $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ в 86 ± 10 *ккал/моль*. Для р-ции (1) $\Delta H = -101$ *ккал/моль*, для (2) 83,76 *ккал/моль*. Приведены значения констант равновесия в интервале 298,16—3000°K. М. В.

3148. **Метод определения энергии диссоциации молекулы азота. Шихан** (A method of determining the dissociation energy of nitrogen. Sheehan W. F., Jr), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1461 (англ.)

Предложен метод, позволяющий выбрать одно из трех известных в литературе возможных значений энергии диссоциации N_2 (D_0): 7,38; 8,57 и 9,76 *эв*. Идея метода заключается в изучении масс-спектрометрич. методом при помощи вращательных спектров перехода

к равновесию образцов $N^{14}N^{15}$ или неравновесной смеси $N^{14}N^{14}$ и $N^{15}N^{15}$ при возбуждении N_2 флуоресцирующими атомами Kr и Xe. При этом происходят следующие процессы: $M_1 + h\nu \to M_1^*$ (1), $M_1^* + N_2^{14} \to M_1 + 2N^{14}$ (2), $M_1^* + N_2^{15} \to M_1 + 2N^{15}$ (3), где M_1 — Kr или Xe. Образующиеся N^{14} и N^{15} затем комбинируют в тройных столкновениях или на стенках сосуда. Учитывая, что наиболее вероятный обмен квантом происходит при условии минимума превращения энергии возбуждения в кинетическую и зная значения энергии возбужденных Kr* ($^3P_2$; 8,910 *эв*) и Xe* ($^3P_{2,1}$; 8,313 и 8,435 *эв*), можно из этого факта инициирования р-ции (2) и (3) атомами Kr* или Xe* сделать заключение о действительном значении $D_0(N_2)$. Если диссоциация происходит под действием Kr*, а не Xe*, это подтвердит значение 9,76 или 7,38 *эв* в зависимости от того, образуются ли атомы в состоянии ^2D. Если диссоциацию вызывают Xe* а не Kr*, $D_0(N_2)$ равна 8,57 *эв*. Если р-ции (2) и (3) не идут ни с Kr*, ни с Xe*, $D_0(N_2)$ равна 7,38 *эв*. В. А.

3149. Спектр испускания молекулы CuAu. Рюан (Spectre d'émission de la molécule CuAu. R u a m p s J e a n), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1200—1202 (франц.)

Исследовался спектр испускания сплава Cu с Au в видимой области спектра, возбужденный при нагревании сплава в графитовой печи и приписываемый молекуле CuAu. В спектре наблюдается несколько серий полос с нижним состоянием *X*. В системе $A \to X$ полосы состоят из 6—9 линий в зелено-голубой области. Из изотопич. сдвига полос $Cu^{63}Au$ и $Cu^{65}Au$ найдено начало полосы (0,0) 4945,6A. В состоянии *X* $\omega_e = 250$; $x_e\omega_e = 0,7$ *см*$^{-1}$. В системе $B \to X$ идентифицированы полосы (0,0) и (1,0) (для *B* $\nu_{00} = 20\,661,4$; $\omega_e = 257$; $x_e\omega_e = 2,2$ *см*$^{-1}$), в $C \to X$ (1,0), (0,0) и (0,1) (для *C* ν_{00}=22173; ω'=231 *см*$^{-1}$) и в $D \to X$ полосы (2,0), (1,0), (0,0), (0,1), (0,2), (0,3) и (0,4) ($\nu_{00} = 23\,672$; $\omega' = 182$ *см*$^{-1}$). Две группы полос между 5100 и 5900 A приписаны молекулам Cu_n Au, так как их интенсивность возрастает с увеличением кол-ва меди в сплаве. Е. П.

3150. О влиянии посторонних газов на ультрафиолетовую область спектра излучения паров иода и серы. Агырбичану И., Ж. матем. и физ. Акад. РНР, 1954, **3**, 5—8 (русс.); Rev. math. et phys. (Bucureşti), 1954, **2**, 5—8 (франц.)

Сняты спектры излучения паров J_2 и S_2 в видимой и УФ-областях до 2000 A, полученные в безэлектродном разряде в присутствии и в отсутствие воздуха при давл. 4—7 *мм* рт. ст. У J_2 в видимой области имеется система полос 6700—5000 A, идентичная полосе поглощения. При $\lambda <$ 5000 A излучения нет, так как в этой области происходит диссоциация J_2 в состоянии $^3\Pi^+_{ou}$. Далее в отсутствие воздуха обнаружены группы полос, отнесенные к 4 областям с границами: (1) 4700—3500, (2) 3425—3340, (3) 3280—3160 и (4) 3130—2000 A. В присутствии воздуха появляется только группа (2) наряду со спектром N_2. Отсутствие излучения в других областях объясняется, по мнению автора, тем, что неоднородное электрич. поле посторонних молекул вызывает «электрическую» предиссоциацию возбужденных молекул J_2. Полосы в спектре S_2 почти точно вписываются в параболу Кондона, представляя собой наиболее вероятные переходы. Отмечается резкое снижение интенсивности в спектре S_2 в области 4350 и 2799 A за счет явления естественной предиссоциации. Автор приписывает эту предиссоциацию двум нестабильным уровням, пересекающим кривую потенциальной энергии стабильного уровня. В присутствии воздуха в спектре S_2, кроме полос N_2, появляются только некоторые полосы, причем с уменьшенной интенсивностью. О. Г.

3151. Возмущающие факторы в молекулярных спектрах. Агырбичану (Factori perturbatori în spectrele moleculare. A g î r b i c e a n u I.), Comun. Acad. R. P. R., 1954, **4**, № 11-12, 609—612 (рум.; резюме русс., франц.)

Задачей исследования являлось уточнение характера электронных уровней молекулы иода. Приводится эксперим. материал, согласующийся со схемой, предложенной ранее (Waser J., Wieland K., Nature, 1947, **166**, 643). Система из 6 полос, идентифицированная в области $\lambda\lambda$ 3160—3180 A, не умещается ни в одну из предложенных схем, кроме схемы Вазера и Виланда (система *D*, переход $^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$). В опытах сочетались электрич. и оптич. методы возбуждения паров J_2. Наблюдавшееся изменение в интенсивности полос при переходе от электрич. возбуждения к комбинированному (электрич. + оптич.) объясняется постепенным оптич. возбуждением. Электрич. метод приводит к заполнению всех более высоких уровней, в том числе $B(^3\Pi_{ou})$ и $E(^3\Pi_g)$. При наложении с помощью ртутной дуги оптич. возбуждения излучения с λ4358A и λ4050A вызывает дополнительный переход молекул с уровня *B* на уровень *E*, если последний обладает характеристиками в отсутствии со схемой Вазера. В этом случае эмиссия $E(^3\Pi_g - {}^3\Pi_{ou})$ при комбинированном возбуждении, должна быть более интенсивной, чем при одном лишь электрич. возбуждении, что и наблюдалось автором в его опытах. М. К.

3152. Влияние давления на интенсивность некоторых электронных переходов в парах SF_6, C_2H_2 и C_2D_2 в вакуумной ультрафиолетовой области. Нострапд, Данкан (Effect of pressure on intensity of some electronic transitions in SF_6, C_2H_2 and C_2D_2 vapors in the vacuum ultraviolet region. N o s t r a n d E l b e r t D., D u n c a n A. B. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3377—3379 (англ.)

С помощью описанной ранее методики (Moe G., Duncan A. B. F., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3136) измерена интенсивность полос поглощения SF_6, C_2H_2 и C_2D_2 в вакуумной УФ-области (1850—780 A). В спектре поглощения SF_6 найдены 4 очень широкие полосы с максимумами при 1057, 934, 870, 817 A, с силами осцилляторов соответственно 0,294; 0,055; 0,130 и 0,097; три из которых (I, III, IV) интерпретируются как ридберговские переходы, объединяемые сериальной ф-лой $\nu = \nu_\infty - R/(n+0,75)^2$, $n = 1, 2, 3$, предел ионизации ν_∞ = =130316 *см*$^{-1}$ (1615 *эв*). Произведен расчет значений *f* с помощью предложенных ранее молекулярных орбит (Duncan A. B. F., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 951): φ_3(высшая занятая орбита)$=0,893\,(3d_{x^2-y^2})_S + 0,179\,(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5)_F$; φ_e (орбита, на которую происходит переход) $=0,777\,(3p_x)_S - 0,718\,(\sigma_2 - \sigma_3)_F$ или $(4p_x)_S$ для первой полосы. С двумя различными функциями φ_e для *f* получено соответственно 0,86 и 1,19, что согласуется с эксперим. данными, если учесть приближенный характер примененных функций. Влияние давления изучалось на части первой полосы SF_6 в области 1250—1300A и на полосах поглощения 65 790 *см*$^{-1}$ (C_2H_2) и 65 770 *см*$^{-1}$ (C_2D_2). Найдено, что в исследованном интервале парц. давлений SF_6, C_2H_2 и C_2D_2 и примесного газа — гелия коэфф. поглощения в указанной области сохраняется постоянным. Силы осцилляторов исследованных полос C_2H_2 и C_2D_2 одинаковы и равны ~13. В. А.

3153. Спектр пламени разложения озона. Фэрбэрн, Гейдон (The spectrum of the decomposition flame of ozone. F a i r b a i r n A. R., G a y d o n A. G.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1256—1259 (англ.)

В спектре слабого свечения озона при термич. разложении (до 3100° K) наблюдается сплошной спектр от 4000 A по направлению к длинноволновой области, который объясняется наличием окислов азота. При взрывном пламени O_3 возникает система полос Шумана — Рунге молекулы O_2. Термич. возбуждение этой системы полос более вероятно, чем хемилюминесцентное. Авторы обсуждают возможный механизм р-ции в связи со спектрами пламен $CO + O_2$, взрывного пламени $F_2 + H_2O$ и свечением ночного неба. Е. П.

3154. **Пространственная конфигурация и ультрафиолетовые спектры поглощения дифенила и некоторых родственных соединений. Судзуки** (The spatial configurations and the ultraviolet absorption spectra of biphenyl and some related compounds. Suzuki Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 19, 597—601 (англ.)

Высказывается предположение, что расхождение эксперим. данных по конфигурации дифенила (I) в разных агрегатных состояниях связано с действительным различием строения молекулы. Автор приписывает I в кристаллич. состоянии в соответствии с эксперим. данными плоское строение, в жидком и газообразном состоянии — форму пропеллера с углом поворота ϑ между кольцами, равным $\sim 45°$. С увеличением угла ϑ особенности дифинильных колец постепенно исчезают, в частности уменьшается энергия взаимодействия бензольных колец, наблюдается смещение характеристич. УФ-полосы поглощения I в коротковолновую сторону. Ранее (Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 145) автор вывел соотношения между отклонением от копланарности и положением $\lambda_{макс}$ для стильбенов. В настоящей работе этот метод применен к производным I. При помощи метода молекулярных орбит вычислен угол ϑ в I, 4,5-метилен-9,10-дигидрофенантрене (II), 9,10-дигидрофенантрене (III), 2,7-дигидро-(3,4)-(5,6)-дибензоказепине (IV), 2,7-дигидро-(3,4)-(5,6)-дибензазепин-*спиро*-1‴-пиридинбромиде (V), *о*-метиллфениле (VI) и *о,о'*-диметилдифениле (VII). При расчете обменный интеграл между атомами 1,1-углерода был принят равным $\alpha\beta$, где $\alpha = S(R)\cos\vartheta/1{,}39$, а $S(R)$ — значение интеграла неортогональности π-электронов между атомами 1,1' при расстоянии между центрами, равном R. Энергия первого электронного перехода для плоской формы I, определяемая из спектров кристаллов (36306 $см^{-1}$) приравнена расчетной энергии $\Delta E = 1{,}482\,\beta$. В качестве второй реперной точки использовалось значение $\Delta E = 2\beta$ электронного перехода в бензоле, соответствующего полосе 48000 $см^{-1}$. Получены следующие результаты [на первом месте $\lambda_{макс}$, на втором ΔE в величинах β, на третьем α, на четвертом ϑ, на пятом R в A, на шестом — энергия резонанса в β]: I (жидк.) 2475 (19000); 1,664; 0,531; 50°; 1,501; 0,112; II 2750 (18500), 1,502; 0,819; 16,5°; 1,482; 0,260; III 2635 (18000), 1555; 0 720; 31,5°; 1,489; 0,203; IV 2500 (16500); 1,646; 0,562; 47°; 1,499; 0,125; V 2480 (15000); 1,660; 0,538; 49°; 1,501; 0,115; VI 2350 (10000); 1,759; 0,373; 63°; 1,513; 0,056; VII 2270 (6800); 1,825; 0,267; 70,5°; 1,520; 0,029. Полученные значения ϑ и R хорошо согласуются с электронографич. и рентгенографич. данными. В. А.

3155. **К систематике УФ-спектров поглощения. Сообщение II. Метилпроизводные 1,2-циклопентенофенантрена. Данненберг, Стейдле** (Zur Systematik der UV-Absorption. II. Mitt.: Die Methylhomologen des 1. 2-Cyclopenteno-phenanthrens. Dannenberg Heinz, Steidle Walter), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 4, 294—297 (нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров гомологов циклопентенофенантрена (I) в спирте: 3'-, 3-, 4-; 5-, 6-, 8-, 9- и 10-метил-, 3', 8-, 3',9-, 3,4-, 3,6-, 3,8-, 9,10-диметил-, 3',3',9-триметил- и 1,2-циклопентадиенофенантрена. Метилирование пятичленного кольца не меняет спектра исходного I. При введении одной метильной группы в фенантреновое кольцо наблюдается небольшой батохромный эффект (0—8 $м\mu$). Две метильные группы влияют сильнее (смещение полос поглощения порядка 4—11 $м\mu$). Наибольшее смещение, наблюдается при введении метильной группы в положение 8, что наблюдается также для метилгомологов фенантрена (Askew F. A., J. Chem. Soc., 1935, 509). В некоторых случаях метилирование смещает полосы поглощения в сторону коротких волн (4-метил- и 5-метил-I). Двойная связь в 1,2-циклопентадиенофенантрене вызывает более сильное батохромное смещение, чем две метильные группы. Сообщение I см. Z. Naturforsch., 1949, 4b, 327. В. А.

3156. **Поглощение света бициклогептаном и бициклогептеном в вакуумной ультрафиолетовой области. Стокс, Пиккетт** (Absorption of bicycloheptane and bicycloheptene in the vacuum ultraviolet. Stokes Suzanne, Pickett Lucy W.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 258—260 (англ.)

Исследованы спектры поглощения бициклогептана (I) и бициклогептена (II) в вакуумной УФ-области 45 000—65 000 $см^{-1}$. Спектр I похож на спектр циклогексана, но смещен относительно последнего на ~ 1500 $см^{-1}$ в сторону длинных волн, что объясняется наличием дополнительного напряжения в бициклич. кольце. Заметное поглощение наблюдается с 55 000 $см^{-1}$ и быстро увеличивается при переходе к коротким волнам, причем максимум поглощения расположен за пределами возможности регистрации ($>$64000 $см^{-1}$). Авторы относят систему полос к возбуждению σ-электрона. Наблюдаются признаки тонкой структуры. Более подробно исследован спектр II (начало поглощения $\sim 46\,500$ $см^{-1}$), в котором найдены две системы полос с максимумами при 51 125 и 59 715 $см^{-1}$ (в обоих случаях $f = 0{,}15$). Отмечено сходство спектра II со спектрами циклогексена и циклопентена. Из анализа тонкой структуры найдено, что частоты колебаний $C = C$ и $C — H$ в возбужденном состоянии равны соответственно 1485 и 2670 $см^{-1}$. При продолжительном облучении I и II УФ-светом в спектре появляются полосы циклопентадиена и этилена, что свидетельствует о фотохим. разложении I и II. В. А.

3157. **Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых полихлорзамещенных ароматических соединений. Мосби** (The ultraviolet absorption spectra of some highly chlorinated aromatic systems. Mosby William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 758—760 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения октахлорнафталина (I), 3,5,8,10-тетрахлорпирена (II) и декахлорпирена (III). Приведены кривые поглощения. Наблюдаемые особенности спектров I и III (уширение β-полос I, обращение порядка интенсивности полос 290—320 $м\mu$ у III, исчезновение α-полос III) объясняются некопланарностью молекул I и III. В. А.

3158. **Поглощение сложных молекул, находящихся в метастабильном состоянии. Левшин В. Л., Лактионов А. Г.,** Докл. АН СССР, 1955, 103, № 1, 61—64

С целью получения данных об энергетич. уровнях молекул, находящихся в метастабильном состоянии, исследованы спектры поглощения сильновозбужденных органолюминофоров, обладающих длительным послесвечением (флуоресцеин в борном фосфоре, эскулин, родулин оранжевый, акридин желтый и риванол в сахарных леденцах). Полосы дополнительного поглощения возбужденных фосфоров с флуоресцеином расположены около 640, 500, 415 и 350 $м\mu$. Дополнительное поглощение, возникающее при возбуждении фосфоров, исчезает параллельно затуханию длительного после-

свечения, что свидетельствует о принадлежности наблюдаемых полос молекулам в метастабильном состоянии. Вычислены силы осцилляторов, равные в случае флуоресценна: для синглет-синглетного перехода 0,03, для первого триплет-триплетного 0,07 и для второго триплет-триплетного 0,04. Длительности возбужденных состояний, определенные по абсорбционной ф-ле Кравца, равны для триплетного уровня 10^{-7} и для синглетного 10^{-8} сек. На основании исследования дихроизма, наблюдаемого у фосфо́ров, возбуждаемых поляризованным светом, установлено, что осцилляторы всех полос триплетного поглощения примерно параллельны осциллятору синглетного поглощения. П. Ф.

3159. Влияние растворителя на спектры органических соединений. Дипольные силы и принцип Франка — Кондона. Б е й л и с с, М а к-Р е й (Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the Franck — Condon principle. B a y l i s s Noel S., M c R a e E i o n G.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 11, 1002—1006 (англ.)

Предложена качеств. теория влияния р-рителя на спектр поглощения. Молекула растворенного в-ва (A) рассматривается в ячейке, составленной из молекул р-рителя (B), с которыми она взаимодействует по дисперсионному, поляризационному, диполь-поляризационному и диполь-дипольному механизмам. Последние два случая имеют место при наличии дипольного момента у A, B или у обеих молекул. В момент перехода ячейка находится в равновесном состоянии, в то время как на возбужденном уровне, согласно принципу Франка—Кондона, при той же конфигурации состояние не всегда является равновесным и включает ориентационное напряжение или напряжение упаковки. Первое имеет место, когда A и B имеют дипольные моменты и дипольный момент A изменяется во время электронного перехода. Напряжение упаковки связано с тем случаем, когда A в возбужденном состоянии по размерам существенно больше, чем в основном состоянии, что редко имеет место для органич. соединений. После поглощения кванта ячейка через промежуток времени, равный времени релаксации, приходит в равновесное возбужденное состояние, энергия которого может значительно отличаться от энергии ячейки в момент электронного перехода. Этот процесс в силу соотношения неопределенности для энергии и времени приводит к размытию колебательной структуры полосы поглощения. Обозначая $\Delta S = S'' - S'$, где S'' и S' — соответственно смещения уровней основного и возбужденного состояний A в р-ре, автор рассматривает направление смещения ΔS для следующих случаев: I, A и B не имеют дипольного момента; в этом случае, поскольку дисперсионное взаимодействие примерно одинаково для обоих состояний, проявляется только поляризационный эффект и в спектре наблюдается смещение в длинноволновую сторону с сохранением колебательной структуры полосы в газе; II, B полярен; то же, что и для I с добавлением небольшого возможного напряжения упаковки, что может привести к небольшому размытию структуры; IIIa, A полярен, $D''_A > D'_A$; в этом случае энергия сольватации обусловлена диполь-поляризационными силами, уменьшение D_A приводит к тому, что $S'' < S'$ (положительный знак S соответствует уменьшению энергии A в р-ре), и в спектре наблюдается смещение в коротковолновую сторону с сохранением колебательной структуры, частично или с избытком перекрывающееся поляризационным смещением в длинноволновую сторону; IIIв, A полярен, $D''_A < D'_A$, что всегда приводит, в соответствии с вышеизложенным, к смещению в длинноволновую сторону с сохранением колебательной структуры; IVa, A и B полярны, $D''_A > D'_A$, диполь-дипольное взаимодействие при $D''_A > D'_A$ дает смещение в коротковолновую сторону с размытием структуры; IVв, A и B полярны, $D''_A < D''_A$, то же, что и в IVa, но со смещением в длинноволновую сторону. Обсуждаются литературные данные по спектрам поглощения органич. соединений в различных р-рителях с точки зрения перечисленных случаев. Показано, что смещение в коротковолновую сторону, наблюдаемое для переходов $\pi^* - n$ в спектрах ароматич. производных, может быть объяснено, если учесть, что переход электрона из неподеленной пары гетероатомов (n) на π-орбиту приводит к уменьшению D_A и, следовательно, относится к случаям IIIa и IVa. В. А.

3160. Влияние растворителя на спектры ацетона, кротонового альдегида, нитрометана и нитробензола. Б е й л и с с, М а к-Р е й (Solvent effects in the spectra of acetone, crotonaldehyde, nitromethane and nitrobenzene. B a y l i s s Noel S., M c R a e E i o n G), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 11, 1006—1011 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров ацетона, кротонового альдегида, нитрометана и нитробензола в *н*-гептане (I), циклогексане (II), CCl_4 (III), бензоле (IV), $CHCl_3$ (V), ацетоне (VI), этиловом спирте (VII), воде (VIII) и в 90%-ной H_2SO_4 (IX). Получены следующие результаты (первая цифра $\nu_{макс}$, вторая $\varepsilon_{макс}$, третья $f \cdot 10^{-4}$; в скобках р-ритель): ацетон, полоса 2800A, 35 840; 13,0; 4,3 (I); 35 740; 14,7; 4,9 (II); 35 710; 20,1; 6,5 (III); 35 770; 17,5; — (IV); 36 250; 17,3; 5,4 (V); 36 770; 16,0; 5,1 (VII); 37 760; 17,9; 5,2 (VIII); нитрометан, полоса 2800A, 36 020; 18,2; 5,1 (I); 35 950; 18,2; 5,1 (II); 36 120; 20,5; 5,7 (III); > 36 000; > 31; — (IV); 36 270; 19,6; 5,4 (V); 36 500; 16,9; 4,8 (VII); 37 200; 15,4; 4,3 (VIII); 39 600; 15,6; — (IX); кротоновый альдегид, полоса 3300 A, 30 580; 24; 7,0 (I); 30 550; 21; 6,0 (II); 30 860; 32; 8,6 (IV); 30 600; 24; — (VI); 33 000; 40; 9,7 (VII); полоса 2200A, 47 040; 16 000; 3000 (I); 46 750; 13 000; 3000 (II); 44 760; 15 000; 4000 (VIII); нитробензол, полоса 2500 A, 39 740; 8350; 2300 (I); 39 540; 9900; 2600 (II); 39 170; 9790; — (III); 38 150; 8330; 2500 (V); 38 580; 8240; 2600 (VII), 37 370; 8190; 2600 (VIII); 34 560; 8500; 3000 (IX). Полученные данные сравниваются со спектрами перечисленных соединений в газообразном состоянии (полоса поглощения нитрометана 2800A в газе измерена впервые, $\nu_{макс}$=36 300 *см*$^{-1}$, $\varepsilon_{макс} = 8{,}0$). Все исследованные соединения обладают дипольным моментом и относятся к случаям IIIa, IIIв, IVa и IVв, перечисленным в предыдущей работе (реф. 3159). Полосы ацетона (2800A) и нитрометана (2800A) относятся к переходам $\pi^* - n$, сопровождающимся уменьшением дипольного момента, поэтому в неполярных р-рителях (случай IIIa) они должны смещаться в коротковолновую сторону; однако вследствие преобладания поляризационного эффекта в спектрах наблюдается смещение в длинноволновую сторону. Аналогичная полоса кротонового альдегида обнаруживает смещение в коротковолновую сторону, что говорит о преобладании диполь-поляризационного эффекта, повидимому, связанного с бо́льшим изменением дипольного момента молекулы при переходе. В полярных р-рителях (случай IVa) полосы сохраняют положение или смещаются в коротковолновую сторону (см. ссылку). Полосы переходов $\pi^* - \pi$ (кротоновый альдегид 2200A, нитробензол 2500A) обнаруживают значительное смещение в длинноволновую сторону, что связывается с увеличением дипольного момента при переходе (случаи IIIв и IVв. у A). В. А.

3161. Определение показателей и толщины напластованных мономолекулярных слоев гемина. М а л е, Р и н а л ь д и (Détermination des indices et de l'épais-

seur de couches monomoléculaires stratifiées d'hémine. Malé Damien, Rinaldi Renaud), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2130—2132 (франц.)

Продолжая исследования оптич. свойств гемина (РЖХим, 1955, 54416), авторы описывают метод определения показателей преломления и поглощения мономолекулярных слоев гемина на стекле, позволяющий исключить измерения сдвига фазы при отражении и пропускании света. Промерялись пленки, полученные напластованием большого числа мономолекулярных слоев, достаточно толстые, чтобы коэфф. отражения и пропускания не подчинялись ур-нию Вольтера (Wolter H., Z. Phys., 1937, **105**, 269). При наложении каждого нового мономолекулярного слоя для $\lambda = 4250$A при нормальном падении измерялись коэфф. отражения от пленки в воздухе и в стекле и пропускание пленки. На основании этих измерений вычислены: показатель преломления $\nu = 1{,}7$, показатель поглощения $\chi = 0{,}35$ и толщина мономолекулярного слоя 20A. При этом предполагалось, что пленки плоскопараллельны и по структуре своей гомогенны. Л. Р.

3162. Окраска и строение комплексных соединений элементов переходных групп. Хартман, Шлефер (Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen der Übergangselemente. Hartmann Hermann, Schläfer Hans Ludwig), Angew. Chem., 1954, **66**, № 24, 768—776 (нем.)

Обзорная статья. Рассматриваются спектры поглощения комплексных ионов элементов переходных групп в свете электростатич. теории (Magnus A., Z. anorgan und allgem Chem., 1922, **124**, 292). Наблюдаемые полосы интерпретируются в основном как переходы между мультиплетными компонентами основного терма свободного иона ($\Delta S = 0$), расщепленного в поле кристаллич. решетки. В случае Mn^{2+} и Fe^{3+}, основные состояния которых не расщеплены, наблюдаемые полосы являются переходами между основным секстетным термом и ближайшими квартетными термами ($\Delta S = 2$) и ввиду наличия дополнительного интеркомбинационного запрета значительно слабее первых ($\lg \varepsilon \approx -1$). Показано, что число наблюдаемых полос в видимой части спектра согласуется с выведенным теоретически на основании рассмотрения симметрии окружения центрального иона и его основного терма в свободном состоянии. В. А.

3163. Спектроскопическое исследование взаимодействия простых анионов солей с катионами металлов переходных групп. Часть I. Спектры поглощения $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ в водных растворах солей слабых кислот. Ёнэда [Spectroscopic investigations of the interaction between simple salt anions and transition metal cations. Part I. The absorption spectra of hexammine cobalt (III) and chromium (III) complexes in aqueous solutions of salts of weak acid. Yoneda Hayami], Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 125—129 (англ.)

Исследованы спектры поглощения 0,005 *M* водн. р-ров $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CoEn_3]Cl_3$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ и $[CrEn_3]Cl_3$, содержащих KNCS, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ и Na_2CO_3 в конц-иях 0,01, 0,1 и 1*M*. Найдено, что добавление указанных солей приводит к появлению новой полосы поглощения (для комплексов Co в области 105—$115 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$), приписываемой ассоциату комплекса с различным числом анионов слабой к-ты. Указанный эффект наиболее отчетливо наблюдается у комплексов кобальта. Положение и интенсивность полос поглощения исходного комплексного иона при этом практически не меняются: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ I (первая полоса) $\nu_{макс} \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$. 65,5; $\lg \varepsilon$ 1,70; II (вторая полоса) 88,5; 1,63; $[CoEn_3]Cl_3$ I 63,5; 1,92; II 89,5; 1,89; $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ I 65,0; 1,60; II 86,0; 1,52; $[CrEn_3]Cl_3$ I 66,0; 1,78; II 86,0; 1,75. Полоса поглощения ассоциата по положению почти совпадает с полосой поглощения моноацидопентамминового комплексного иона (за исключением CNS) с соответствующим кислотным остатком. Наблюдаемую полосу поглощения автор приписывает аниону слабой к-ты, у которой полоса поглощения, наблюдаемая обычно при 2000 A, в результате взаимодействия с комплексообразователем сместилась в длинноволновую сторону. С этой интерпретацией согласуется факт совпадения максимумов полос гексамминовых и этилендиаминовых комплексов. Указанное взаимодействие не является просто электростатическим, а связано, повидимому, с наличием у центрального атома *d*-оболочки, так как в спектрах комплексных ионов, где у центрального атома нет *d*-оболочки, добавление в р-р солей не сопровождается появлением новых полос поглощения. Вычислены степени ассоциации исследованных комплексов при различных конц-иях примесной соли. В. А.

3164. Расчет нормальных колебаний с учетом ангармоничности. III. Стибин. Гамо (非調和性を考慮した基準振動の研究.第 3 報.アンチモン化水素.蒲生格), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 815—816 (япон.)

См. РЖХим, 1955, 6996. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 33831.

3165. Колебательные спектры и структура диборана. Свердлов Л. М., Зайцева И. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1240—1247

См. РЖХим, 1955, 33830.

3166. Основные колебания двухатомных молекул. Митра (Grundschwingungen von zweiatomigen Molekülen. Mitra Shashanka Shekhar), Z. Phys., 1955, **140**, № 5, 531—534 (нем.)

Предложены два эмпирич. соотношения, связывающие частоты основных колебаний *a*, *b*, *c* двухатомных молекул XY, XX и YY, состоящих из атомов с одинаковым числом валентных электронов: $a^4 = bc(b + c)^2/4$ и $\sqrt{a} = 0{,}48\sqrt{b} + 0{,}52\sqrt{c}$, $(c > b)$. Преимуществом этих соотношений по сравнению с ранее опубликованным $a^3 = 0{,}815\ bc^2$, $c > b$ (Clark C. H. D., Nature, 1937, **139**, 508) является то, что при $a = b = c$ они превращаются в тождества. Вычисленные значения *a* из *b* и *c* по второму соотношению, дающему лучшие результаты, хорошо согласуются с эксперим. данными, за исключением нитридов P, As и Sb. Авторы объясняют это расхождение тем, что экспериментально наблюдаемые частоты PN, AsN и SbN относятся к возбужденным состояниям перечисленных молекул. Предсказаны частоты основных колебаний следующих молекул: NaLi (249,8 *см*$^{-1}$), FrLi (152,0), FrNa (83,60), RbK (74,64), CsK (65,86), FrK (57,59), FrRb (42,50), FrCs (35,45), PbC (827,1; 955,2), BiN (995,6), AsP (598,5), SbP (501,9), BiP (433,7), SbAs (348,0), BiAs (291,4), PoO (711,1), SeS (552,9), TeS (467,3), PoS (400,1), PoSe (265,2), PoTe (202,6), AtCl (324,6), AtBr (225,2), AtJ (175,7). Среднее значение частоты колебания F_2, определенное из трех пар: Cl_2 и FCl, Br_2 и FBr и J_2 и FJ, равно 1100 *см*$^{-1}$. В. А.

3167. Связь между частотой CO и солеобразованием ненасыщенных кетонов. Брокман, Франк (Beziehungen zwischen CO-Frequenz und Salzbildung ungesättigter Ketone. Brockmann Hans, Franck Burchard), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 3, 70—71 (нем.)

В дифенохиноне (I) и пиренхиноне (II), карбонильная группа которых сопряжена с ароматич. системами, частота CO очень низкая. Это же имеет место у сильноненасыщ. кетонов (**III**, **IV**, **V**) $(C_6H_5CH = CH)_2C = O$ (**III**) (1660 *см*$^{-1}$); $[C_6H_5(CH = CH)_2]_2C = O$ (**IV**) (1610);

V (1640). При образовании солей таких кетонов частота CO уменьшается вследствие большей поляризации группы CO: перхлорат III, 1612 $см^{-1}$ гидролизуется в CH_3COOH; дициннаперхлорат IV, 1553, устойчив в CH_3COOH; хлоргидрат V, 1610, устойчив в 0,1 н. HCl. Частота CO, поскольку она является мерой порядка связи и пропорциональна константе Гаммета σ, является выражением основности кетона. У мезонафтодиантрона (VI) ν_{CO} = 1670. Введение метокси-группы снижает ν_{CO}, как показано на примере V, который, однако, обладает аномально большой основностью по сравнению с I и II. Это объясняется тем, что при получении соли протон к-ты образует со стоящим рядом атомом кислорода карбонильной и метоксигрупп короткие водородные связи, сопряженные со всей ароматич. системой (VII). И. Ц.

3168. Инфракрасный спектр тридейтеросилана и строение молекулы силана. Бойд (Infrared spectrum of trideuterosilane and the structure of the silane molecule. Boyd D. R. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 922—926 (англ.)

Исследована с большой дисперсией тонкая вращательная структура параллельной полосы $2\nu_1$ в ИК-спектре SiD_3H, полученного при взаимодействии $SiCl_3H$ с $LiAlD_4$ в эфирном р-ре. Найдены следующие значения вращательных постоянных: $B_0 = 1{,}7785 \pm 0{,}0008$ $см^{-1}$; $B_2 - B_0 = -0{,}01628$; $A_2 - A_0 = -0{,}0039$; $D_0^J = 1{,}67_6 \cdot 10^{-5}$; $D_0^{JK} = -(1{,}26 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-5}$; $\nu_0(Si^{28}D_3H) = 4709{,}09$; $J_B = 15{,}764 \cdot 10^{-40}$ $гсм^2$. В спектре наблюдались слабые полосы, соответствующие изотопным молекулам $Si^{29}D_3H$ и $Si^{30}D_3H$, ν_0 которых смещено относительно $Si^{28}D_3H$ соответственно на 2,27 и 4,37 $см^{-1}$. В предположении, что все углы молекул SiD_3H и SiH_4 тетраэдрические, а r(Si — H) не меняется при дейтерировании, найдено $r(Si - H) = 1{,}4798 \pm 0{,}0004$ A, что значительно выше принятого в литературе значения $1{,}45_6$ (Герцберг Г., Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд-во ин. лит. Москва, 1949). Последнее значение автор считает менее вероятным, так как оно было получено из анализа тонкой структуры полосы ν_4 SiH_4, у которой наличие значительных возмущений затрудняет правильное отнесение компонент тонкой структуры. В. А.

3169. Инфракрасный спектр поглощения 2-метил-5-карбокситиофена. Идальго (Espectro de absorcion infrarroja del metil-2-carboxi-5 tiofeno. Hidalgo Antonio), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 2, 165—168 (исп.)

Продолжение работы (РЖХим, 1955, 25605). В ИК-спектре 2-метил-5-карбокситиофена найдены полосы (в $см^{-1}$, в скобках поглощение в %): 4600 (20); 4420 (20); 3110 (70, B_1, вал. CH); 2910 (90); 2840 (100); 2650 (10); 2560 (10); 2500 (10); 1630 (100, вал. C=O); 1575 (70, B_1, вал. колебание кольца); 1460 (80); 1433 (50); 1338 (50); 1295 (60); 1223 (50, B_1, деф. CH); 1163 (50); 1106 (80); 1035 (90, A_1, деф. CH); 973 (60, A_1, деф. кольца); 935 (50); 916 (50); 902 (60); 810 (70, B_1, деф. CH); 750 (60, B_1, деф. кольца); 670 (70, A_1, вал. кольца); 600 (80, B_2, деф. CH); 560 (30); 516 (40, A_1, деф. кольца); 482 (60, B_2, деф. CH). М. В.

3170. Инфракрасный спектр поглощения диметилтрициклопентила. Быркэ-Бэлэцяну (Spectrul de absorbţie infraroşu al dimetiltriciclopentilului. Bîrcă-Gălăţeanu D.), Comun. Acad. R. P. Române, 1955, 5, № 2, 339—342 (рум.; резюме франц., русс.)

Получен ИК-спектр поглощения диметилтрициклопентила в области 1,5—14 μ. В спектре выделяются 3 области интенсивного поглощения: у 3, 5, 7 и 11 μ. Полоса 2864 $см^{-1}$ приписана симметричному, а полоса 2937 $см^{-1}$ асимметричному валентному колебаниям групп CH_2, первые обертоны которых обнаружены у 5717 и 5727 $см^{-1}$. Полоса 1440 $см^{-1}$ отнесена к деформационному колебанию групп CH_2, а 893 $см^{-1}$ — к валентному колебанию C — C. Сопоставив полученный спектр со спектрами поглощения циклопентана и метилциклопентана, автор сделал вывод, что 3 полосы поглощения в области 11—12 μ, являясь общими для данных в-в, характеристичны для насыщ. кольца с 5 атомами C в кольце. Е. П.

3171. Инфракрасные спектры внутрикомплексных соединений. Часть I. Системы кетоенольного типа. Белламн, Бичер (The infra-red spectra of chelate compounds. Part I. Systems of ketoenol type. Bellamy L. J., Beecher L.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4487—4490 (англ.)

Изучено положение полос C = O в ИК-спектрах альдегидов и кетонов, в енольных формах которых возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Найдены значения частот C = O ($см^{-1}$, первая цифра в кетоформе, вторая в енольной форме с водородной связью): ацетилацетон 1724; 1608; бензоилацетон 1724; 1600; дибензоилметан —; 1600; 2-формилциклогексанон 1706; 1596; α-теноилтрифторацетон —; 1595; 5,5-диметилциклогексан-1,3-дион 1733; 1603; 1706 (енольная форма без водородной связи); 2-цианоциклогексанон 1721; —; 2-циано-2-метилциклогексанон 1721; —; салициловый альдегид —; 1668; 2-окси-3-метокси- и 2,4-диоксибензальдегиды —; 1653; 5-хлор-2-оксибензальдегид —; 1656; 1,5-диоксиантрахинон —; 1631 и 1626; 1,2,5,8-тетраоксиантрахинон 1600; 1-этилоксотетралин-2-карбоксилат 1733 (C = O эфирн.), 1698 (кето), 1645 (енол); 2-этилоксоциклогексан-1-карбоксилат 1724 (кето), 1704 (кислотн.), 1634 (енол); 1-этил-2-метилоксоциклогексан-1-карбоксилат 1724 (эфирн.), 1712 (кето); ацетоуксусный эфир 1733 (эфирн.), 1709 (кето), 1645 (енол.); метилсалицилат 1668 (енол.); салициловая к-та 1661 (енол); 2,5-диоксибензойная к-та 1669 (енол.); 2,4-диоксибензойная к-та 1653 (енол); 3-окси-2-нафтойная к-та 1678 (енол). Положение полосы C = O линейно зависит от степени двоесвязности связи C = C в енольной форме. Аналогичная картина наблюдается для сложных эфиров и карбоновых к-т. Предельные значения частот C = O для случая, когда кратность связи C = C равна единице, совпадают со значениями частот C = O, характерных для кетоформы рассматриваемого типа соединений. Найденный факт объясняется тем, что расстояние O........O, влияющее на взаимодействие атомов кислорода в кольце и соответственно на частоту C = O, определяется длиной связи C = C в соответствии с ее кратностью. Отмечается отсутствие связи между константой кетоенольного равновесия и частотой C = O. В. А.

3172. Исследования спектров растворов полимерных электролитов в инфракрасной области. I. Синтетические поликислоты и полиамфолиты. Эрлих (Infrared studies on solutions of polymeric electrolytes. I. Synthetic polyacids and polyampholytes. Ehr-

lich Gert), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5263—5268 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 5—8 μ р-ров в тяжелой воде полиметакриловой к-ты и ее сополимера с 2-диметиламиноэтилметакрилатом и акриловой к-ты с 2-винилпиридином. Сильные полосы 1710 $см^{-1}$ приписаны колебаниям C = O в карбоксильной группе, а 1550 и 1412 $см^{-1}$ карбоксильному иону, а в сополимере акриловой к-ты с 2-винилпиридином наблюдаются колебания пиридинового кольца. При добавлении к р-рам DCl и NaOD частоты пиридинового кольца смещаются к меньшим длинам волн. На основании измерений интенсивностей полос поглощения сделан вывод о том, что в изоионной точке синтетич. полиамфолиты являются диполярными ионами и что в изоионной точке для обеспечения стабильности бинарного р-ра в воде необходимо какое-то миним. число ионизованных групп. В пленках полиамфолиты имеют небольшие заряды. Приведены кривые поглощения указанных в-в в D_2O, DCl, NaOD, а также спектр D_2O от 2 до 14 μ (99,5% D_2O). Е. П.

3173. Интенсивность полосы валентного колебания C—D в инфракрасных спектрах дейтеробензола, *м*-дейтеронитробензола и *м*-дейтероанилина. Добен, Пиментел, Вон (The infrared intensity of the C — D stretching vibration in deuterobenzene, *m*-deuteronitrobenzene and *m*-deuteroaniline. Dauben William G., Pimentel George C., Vaughan C. Wheaton, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2886—2888 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности полосы валентного колебания C—D дейтеробензола (I) (2272 $см^{-1}$), *м*-дейтеронитробензола (II) (2285) и *м*-дейтероанилина (III) (2270), растворенных в соответствующих недейтерированных соединениях. Найдены значения: I 35,8; II 16,0 и III 39,5 *л/моль см*^{2}. Полученные данные находятся в противоречии с литературными (Alexander B. R., Burge R. E., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3100), согласно которым, измерения интенсивности не могут быть использованы для определения небольших кол-в мета-дейтеропроизводных бензола из-за малой интенсивности полосы C—D. Показано, что в р-рах I в нитробензоле и триэтиламине интенсивность полосы C—D понижается соответственно на 30 и 20%, что объясняется возмущениями, вызванными сольватацией молекул I молекулами р-рителя. В. А.

3174. Количественные измерения поглощения полосы CH спиртов при 3,4 μ. Мироне, Фабри (Misure quantitative di assorbimento sulla banda CH degli alcoli a 3,4 μ. Mirone Paolo, Fabbri Gian Franco), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 1, 187—208 (итал.)

С помощью ИК-спектрофотометра с призмой из LiF определялась интегральная интенсивность (*A*) полос, лежащих в областях от 2800 до 3000 $см^{-1}$, в метиловом, этиловом, *н*-пропиловом, *н*-бутиловом, *н*-октиловом, *н*-додециловом, *н*-гексадециловом, изобутиловом, изоамиловом, *втор*-пропиловом, *втор*-октиловом и *трет*-бутиловом спиртах. Величина *A* определялась по ф-ле $A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon d\lambda - {}^1/_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\lambda_2 - \lambda_1)$, где индексы 1 и 2 относятся к положениям справа и слева от полосы поглощения. Спирты изучались в р-рах в CCl_4, конц-ия для низших членов ряда 0,1 *M*, для высших 0,03—0,02 *M*. Величина *A* линейно зависит от числа связей CH в молекуле, наклон прямой для вторичных и третичных спиртов меньше, чем для нормальных. Приведены кривые поглощения в рассматриваемой области для всех изученных спиртов. М. В.

3175. Частота комбинационного рассеяния хлора. Штамрейх, Сала, Форнерис (A frequência Raman do cloro. Stammreich H., Sala Oswaldo, Forneris Roberto), Anais Acad. brasileira. cienc., 1953, **25**, № 4, 375—377 (порт.; резюме англ.)

Применив светосильную аппаратуру и возбуждающую линию Hg 5461 A, авторы получили спектр комб. расс. газообразного Cl_2 под давл. 2 *атм*. Найдена частота 557,5 ± 1 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с данными по полосатым спектрам ($\omega_e = 564{,}9$, $\omega_e x_e = 4{,}0$, $\omega = \omega_e - 2\omega_e x_e = 556{,}9$ $см^{-1}$). Для силовой постоянной авторы приводят значение $3{,}22 \cdot 10^5$ *дн/см* и вычисляют с ее помощью частоты изотопных молекул $Cl^{35}Cl^{35}$, $Cl^{35}Cl^{37}$, $Cl^{37}Cl^{37}$, равные соответственно 561, 553 и 545 $см^{-1}$. Разрешающая сила прибора была недостаточна для их наблюдения. Частота Cl_2 в конц. р-ре в CCl_4 (15%) равна 551 ± 2 $см^{-1}$. М. В.

3176. К исследованию хлористого брома. Основная колебательная частота. Штамрейх, Форнерис (Contribuições para o conhecimento do monocloreto de bromo. A freqüência vibracional fundamental do BrCl. Stammreich H., Forneris Roberto), Anais Acad. brasileira. cienc., 1953, 25, № 4, 379—390 (порт.; резюме англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1954, 15951). Из найденной частоты вычислена силовая постоянная BrCl $2{,}611 \cdot 10^5$ *дн/см*$^{-1}$. Вычисленные с ее помощью частоты изотопных молекул равны: $Br^{79}Cl^{35}$ 429, $Br^{81}Cl^{35}$ 427, $Br^{79}Cl^{37}$ 420, $Br^{81}Cl^{37}$ 419 $см^{-1}$. М. В.

3177. Трансляционные колебания молекулярных кристаллических решеток и вопрос об их проявлении в спектрах комбинационного рассеяния. Раскин Ш. Ш., Скрипов Ф. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **26**, № 4, 479—491

При помощи светосильного осветителя на двухпризменном спектрографе со стеклянной оптикой (дисперсия 12 A/*мм* в фиолетовой области) исследованы спектры комб. расс. следующих соединений в кристаллич. состоянии (Δν в $см^{-1}$): винная к-та (I): 36(10), 59(2), 78(6), 87(4), 102(6), 123(8), 151(2), 169(2), 197(1), 230(1), 265(1), 293(1), 335(?), 375(2), 478(2), 524(2, дв. ?), 593(4, дв.?), 733(10), 775(1), 823(4), 879(6), 896(4), 958(1), 988(1), 1098(2), 1130(4), 1255(4), 1361(1), 1664(1); 1687(3), 1737(5), 1756(1), 2937(3), 2973(3), 3423(1); рацемат винной к-ты (II): 52(5), 80(15), 101(9), 115(?), 144(2), 164(3), 204(2), 258(2), 306(2), 392(2), 455(1), 499(5), 507(3), 565(2), 680(0), 755(10), 839(5), 894(9), 990(5), 1089(1), 1151(6), 1217(6), 1272(7), 1307(7), 1367(2), 1457(1), 1710(8), 2952(5), 3180(?), 3404(2); этилендиаминтартрат (III): 66(3), 83(9), 104(9), 125(9), 145(5), 185(0?), 370(1), 471(2), 520(6), 652(3), 716(1), 803(8), 841(1), 879(?), 895 (3), 925(3), 971( ), 987(12), 1063(12), 1105(4), 1207(7), 1238(7), 1314(9), 1344(7), 1405(1), 1426(12), 1458(9), 1538(3), 1617(2), 1630(2), 2834(4), 2880(15), 2947(15), 2978(15), 3005(15), 3413(6); виннокислый калий (IV): 36(3), 42(3), 46(3), 54(3), 76(8), 101(5), 130(?), 146(4), 153(6), 188(3), 247(1), 281(4), 311(?), 336( ), 370(2), 405( ), 490(6), 527(5), 580(2), 605(4), 642(2), 885(?), 703(4), 809(10), 851(3), 895(7), 914(6), 991(7), 1013(1), 1071(3), 1112(5), 1208(3), 1244(5), 1294(3), 1314(1), 1338(5), 1397(6), 1427(5), 1498(1), 1545(4), 1593(7), 1625(1), 1650(1), 1700(?), 2932(10), 3250—3350 (полоса); далее группа очень слабых линий в области 3800—4200 $см^{-1}$; сегнетова соль (V): 36(6), 92(3), 130(3), 148(4), 182(3), 248(1), 285(1), 330(1), 379(1), 439(1), 489(3), 505(?), 533(8), 566(?), 610(3), 655(1), 707(1), 808(4), 851(3), 894(4), 993(10), 1041(1), 1072(4), 1115(2), 1167(4), 1216(5), 1245(1), 1291(2), 1352(3), 1386(3), 1424(2), 1614(?), 2931(3), 2977(4), 3450(2); резорцин (VI): 40(8), 58(8), 79(10), 109(5), 141(4), 157(4), 179(2), 198(?), 255(5), 525(1), 613(4), 742(7), 766(3), 865(1), 961(1), 997(12), 1078(4), 1153(3), 1270(3), 1305(4), 1604(3), 3040(3), 3063(15), 3200, 3300

(два максимума на фоне полосы); далее группа очень слабых линий в области 3800—4200 *см*$^{-1}$: тимол (**VII**): 38(5), 67(10), 107(3), 142(4), 169(?), 205(2), 220(1), 285(3), 293(?), 399(4), 424(6), 483(4), 503(3), 527(4), 585(5), 698(3), 741(15), 763(?), 785(?), 812(4), 858(1), 889(5), 955 (дв.?), 1026(?), 1061(5), 1094(3), 1110(4), 1161(2), 1241(?), 1263(10), 1290(4), 1312(4), 1347(?), 1378(3), 1460(8), 1517(?), 1585(5), 1618(8), 1768(?), 1900(1), 2040(1), 2240(1), 2454(1), 2490(1), 2711(2), 2754(2), 2868(8), 2919(10), 2958(10), 2971(7), 3018(4), 3057(3), 3207(?), 3227(1). Кроме того, получены спектры жидких **VI** и **VII**; **VI** (жидк.) 200(?), 245(12), 432(1), 486(?), 528(7), 543(5), 557(2). 614(5), 747(12), 770(1), 965(?), 1001(20), 1080(6), 1154(2), 1225(1), 1301(8), 1496(?), 1532(3), 1604(7), 3068(20), 3380—3600 (полоса); **VII** (жидк.) 227(5), 286(3), 318(3), 391(3), 417(3), 471(2), 500(2), 519(4), 580(5), 638(2), 693(2), 736(15), 780(?), 810(1), 885(6), 920(1), 944(6), 1060(7), 1086(4), 1110(4), 1155(2), 1226(2), 1263(10), 1308(4), 1346(?), 1378(7), 1412 (?), 1462(7), 1515(2), 1583(3), 1617(10), 2861(8), 2915(10), 2963(10), 3025(4), 3063(6), 3135—3555 (полоса). Полученный эксперим. материал показывает, что область кристаллич. частот простирается до 200 *см*$^{-1}$. Это следует из сравнения спектров жидких и твердых **VI** и **VII**. В то же время число линий в этой области (напр., для **I**, **II**) превосходит теоретич. предел для одних вращательных качаний, но не превышает числа линий, предсказываемого теорией. Отсюда автор заключает, в соответствии с ранее развитыми представлениями (Докл. АН СССР, 1949, 64, 317; РЖХим, 1954, 39176), что в спектрах комб. расс. кристаллов с водородной связью могут появляться не только линии, соответствующие вращательным качаниям, но и линии, соответствующие трансляционным колебаниям. В спектрах **I** к последним отнесены линии 151 и 169 *см*$^{-1}$, в спектре **II** 115, 144 и 164. Показано, что частоты трансляционных колебаний имеют тот же порядок величины, что и частоты вращательных качаний, а в случае кристаллов с водородной связью — и выше. Расчет среднего значения частот трансляционных колебаний для бензола и нафталина из данных по сжимаемости, теплоемкости при жидких т-рах и по соотношениям Маделунга и Линдемана дал соответственно 60, 57, 63, 68 (C_6H_6) и 75, 65, 65, 77 ($C_{10}H_8$). Для средней величины трансляционных частот α-винной к-ты расчет по данным сжимаемости дал более высокое значение (115 *см*$^{-1}$). Эти данные отвергают представления Багавантама (Bhagavantam S., Proc. Ind. Acad. Sci., 1941, **A13**, 543), согласно которым трансляционные частоты по величине меньше частот вращательных качаний. В. А.

3178. К вопросу о связи температурного хода интенсивности линий комбинационного рассеяния с межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе. Бобович Я. С., Пивоваров В. М., Докл. АН СССР, 1954, 97, № 5, 801—804

В целях выяснения зависимости температурного хода линий комб. расс. от межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе измерены в интервале т-р 14—55° интенсивности линий комб. расс. порошкообразных *n*-нитроанилина (**I**), *n*-нитрофенола (**II**), *n*-нитрофенетола (**III**) и *n*-нитротолуола (**IV**) и сравнены с интенсивностями линий спектров этих соединений в р-рах. Выбор в-в был обусловлен наличием сильного смещения линий комб. расс. при переходе от растворенного к твердому состоянию. Получены следующие результаты (первая цифра — частота линий соединения в спектре порошка, вторая — в спектре р-ра): **I** (р-р в ацетоне) 864, 865; 1107, 1112; 1174, 1176; (1282, 1314, 1335), 1322; **II** (р-р в сп.) 1112, 1113; 1232, —; 1277, 1288; 1320, 1332; 1579, 1590; **III** (р-р в CCl_4) 1110, 1110; 1253, 1262; (1326, 1337), 1340; 1590, 1590; **IV** (р-р в CCl_4) 1377, 1343; 1593, 1593. Найдено, что при переходе от растворенного состояния к твердому некоторые линии испытывают значительное смещение, особенно значительное в случае линии полносимметричного колебания нитрогруппы. В то же время непосредственной связи между ходом интенсивностей линий и их смещением нет. Авторы показали одновременно, что наблюдаемая аномалия хода интенсивностей, выражающаяся в уменьшении интенсивности линии при повышении т-ры, не может быть отнесена к ударному уширению линии при повышении т-ры, так как отношение $I_{14°}:I_{55°}$ при ширинах щели монохроматора 2—50 *см*$^{-1}$ практически не меняется. В. А.

3179. Экспериментальное изучение температурной зависимости интенсивностей стоксовых линий комбинационного рассеяния первого порядка. Бобович Я. С., Докл. АН СССР, 1954, 98, № 1, 39—42

Для выяснения вопроса о том, в какой степени ранее найденная аномалия температурной зависимости линий комб. расс. (реф. 3178) обусловлена характером колебаний и свойствами хим. связей, автор исследовал фотоэлектрич. методом интенсивности линий комб. расс. бензола (**I**), хлороформа (**II**), этилового спирта (**III**), ацетона (**IV**), *н*-гексана (**V**), диоксана (**VI**), метилметакрилата (**VII**) и гексахлорпропилена (**VIII**) при 15 и 55°. Найдены следующие значения для отношений $I_{14°}/I_{55°}$: **I** 1,33 (линия 606 *см*$^{-1}$), 1,3 (992), 1,66 (1176), 1,53 (1585—1604), 1,07 (3047—3063); **II** 1,25 (261), 1,23 (366), 1,21 (667), 1,4 (762), 1,54 (1216), 1,23(3019); **III** 1,48(882), 1,39(1047—1095), 2(1274), 1,66(1454); **IV** 1,45(786), 1,15(1346), ~2(1429), 1,77(1707), 1,14 (2922); **V** 1,35(1305), 1,45(1440—1460), 1,12 (2850—2970); **VI** 1,2 (835), 1,46(1014), 1,13 (1109—1125), 1,33 (1209—1222), 1,35(1305), 1,3(1444—1455); **VII** 1,09 (1634), 1,05 (1722); **VIII** 1,04 (1610). Автор заключает, что убывание интенсивности стоксовых линий ком. расс. при повышении т-ры является общим свойством для всех колебаний, в том числе и с высокой частотой, хотя для последних экспоненциальный множитель в исследованном интервале т-р не должен был бы меняться. Аномалия интенсивностей линий не объясняется полярностью молекул. поскольку она наблюдается и для бездипольных молекул (**I**, **V**), хотя и в меньшей степени. Наиболее сильный эффект наблюдается для деформационных колебаний. На валентные колебания т-ра влияет в меньшей степени, особенно, на колебания кратных связей. Исключением является линия 1707 в спектре **IV**, испытывающая значительное понижение интенсивности при 55°. Заметного различия между симметричными и несимметричными колебаниями нет. Наблюдаемые факты допускают предположения, что физ. величиной, определяющей аномальный ход интенсивностей, является ангармоничность колебаний, хотя теория в этом случае предсказывает лишь увеличение интенсивностей, и поэтому нуждается в уточнении. В. А.

3180. Некоторые наблюдения двух- и трехквантовых переходов. Куш (Some observations of double- and triple-quantum transitions. Kusch P.), Phys. Rev., 1954, 93, № 5, 1022—1025 (англ.)

Автор наблюдал в молекулярном пучке O_2, исходящем из источника при 77° K, спектр, характеризуемый $\Delta J = 0$, $\Delta m_J = \pm 1$ в состоянии $K = 1$, $J = 2$, $^3\Sigma$ в поле около 113 *гс*. Наблюдалось 7 линий вместо ожидаемых 4, что автор приписывает трем процессам: 1) поглощению или испусканию единственного кванта $\Delta m_J = \pm 1$, 2) поглощению или испусканию двух квантов одинаковой энергии, $\Delta m_J = \pm 2$, 3) то же для трех квантов, $\Delta m_J = \pm 3$. Процессы 1 и 3, накладываясь, дают две наиболее интенсивные линии. Автор полагает также, что в одной из слабых линий участвует четы-

рехквантовый переход. Структура спектра не связана с неоднородностью магнитного поля, что доказывается наблюдениями над линиями, возникающими из $K=1$, $J=1$. Детальный анализ линий затруднен слабой интенсивностью пучка O_2. Дальнейшие наблюдения проводились над переходами $\Delta F=0$, $\Delta m_F=\pm 1$ в K^{39}, где наблюдались одно- и двухквантовые переходы. Полуширины одноквантовых линий согласуются с предсказанными (18 *кгц*). Двухквантовые линии ýже (12 *кгц*). Трехквантовые переходы наблюдались для $F=2$. Двух- и трехквантовые переходы при больших амплитудах имеют частоты, согласующиеся с одноквантовыми при малых амплитудах, последний при большей амплитуде смещен к меньшим частотам на 50 *кгц*. М. В.

3181. Предварительное исследование спектра N_2O при большой толщине слоя между 1,5 и 2,5 μ. Ама, Баршевиц, Гренье-Бессон (Étude préliminaire du spectre de N_2O sous grande épaisseur entre 1,5, et 2,5 μ. Amat G., Barchewitz P., Grenier-Besson M.-L., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 1, 16—20 (франц.)

Спектр N_2O исследовался с помощью кюветы с многократными отражениями при толщинах слоя, достигавших 140 *м*. Измерено 30 полос поглощения в области 3900—6600 $см^{-1}$, дано их отнесение по колебательным переходам и тип каждой полосы (перпендикулярная или параллельная). Ряд полос наблюдается впервые. Расчет колебательных постоянных приводит авторов к выводу, что современная теория резонансного ангармонич. взаимодействия недостаточна и необходимы расчеты в последующих приближениях. М. В.

3182. Влияние резонанса Ферми на постоянные центробежного растяжения в CO_2. Куртуа, Герцберг (Effect of Fermi resonance on the centrifugal stretching constants in CO_2. Courtoy C. P., Herzberg G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 975—976 (англ.)

Авторы нашли большие различия в значениях констант D различных групп расщепления Ферми в колебательном спектре CO_2, измерявшемся с помощью ИК-спектрографа большой разрешающей силы с кюветой, длиной 1 *м*. Исследовались полосы: $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_2+\nu_3$, $2\nu_1+\nu_3$, $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$, $4\nu_2+\nu_3$, $3\nu_1+\nu_3$, $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$, $\nu_1+4\nu_2+\nu_3$, $6\nu_2+\nu_3$, $\nu_2+2\nu_3$, $3\nu_3$. Значения D меняются от 7,6 до $21{,}4\cdot10^{-8}$ $см^{-1}$. М. В.

3183. Структура HNCS, определенная из микроволнового спектра. Дусманис, Сандерс, Таунс, Зейгер (Structure of HNCS from microwave spectra. Dousmanis G. C., Sanders T. M., Jr, Townes C. H., Zeiger H. J.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 8, 1416—1417 (англ.)

Для точного определения структуры молекулы HNCS исследованы микроволновые спектры HNCS и DNCS. В спектре наблюдались вращательные переходы $1_{11;0}\to 2_{12;1}$ $(K=1)$, $1_{01;-1}\to 2_{02;-2}$ $(K=0)$ и $1_{10;1}\to 2_{11;0}$ $(K=1)$, частоты которых для жесткого ротатора равны $\nu_1=3C+B$, $\nu_2=2B+2C+{}^3/_2\,(B-C)^2/(2A-B-C)$ и $\nu_3=3B+C$. Наблюдаемые отклонения значений постоянных, определенных из ν_1 и ν_3 и из ν_2, обусловлены центробежным искажением. Найдены следующие параметры (для состояния $K=1$): C—S $1{,}5609\pm0{,}0020$ Å; C—N 1,2158; N—H 1,013; N—D 1,003; $<$ CNH $130°15'\pm15'$, $<$ CND 132°16′. Отличие в значениях углов CNH и CND для состояний $K=0$ ($<$ CNH 130°32′ и $<$ CND 132°27′) и $K=1$ объясняется центробежным искажением. Найдено, что силовая постоянная ν_2 равна $(2{,}7\pm0{,}6)\cdot10^{-12}$ *дн см радиан*$^{-1}$. Зная эту постоянную и углы при $K=1$, авторы установили форму потенциального барьера для деформационных колебаний. Приблизительная потенциальная функция дает равновесный угол в 136° и полную амплитуду колебаний в 26°. Постоянная квадрупольного взаимодействия S^{33} равна $27{,}5\pm0{,}8$ *Мгц*. Е. П.

3184. Электронный парамагнитный резонанс в жидких растворах солей. Козырев Б. М., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 1, 53—56

Подведены итоги произведенного автором и его сотрудниками исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в р-рах солей Mn^{2+}, Cu^{2+}, VO^{2+}, Cr^{3+} и Gd^{3+} в воде и других р-рителях (спирт, глицерин, ацетон) в диапазоне частот 10^7-10^{10} *гц* при комнатной т-ре. В отдельных случаях применялись другие р-рители. Указано, что в водн. р-рах солей Cr^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+} резонанса не обнаружено. Полученные результаты не укладываются в теорию протонного резонанса (Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 1948, **73**, 678). В то же время ЭПР в жидких р-рах очень похож на ЭПР в твердых р-рах тех же солей. Так, в твердых р-рах солей Mn^{2+} время спин-решеточной релаксации τ велико, а начальное расщепление δ основного уровня иона мало, так что наблюдаются узкие кривые. В разб. водн. р-рах солей Mn^{2+} линии также узки. Ион Fe^{3+} имеет меньшее τ и большее δ, чем Mn^{2+}. В соответствии с этим кривая ЭПР в жидких р-рах солей Fe^{3+} весьма широка, так же как и у иона Gd^{3+}. Ионы, не обладающие резонансным поглощением в жидких р-рах, не обнаруживают его и в твердых р-рах. Такое сходство обусловлено, вероятно, тем, что существующая вокруг каждого иона сольватная оболочка, время жизни которой больше, чем период осциллирующего поля, создает условия, сходные с условиями в твердом кристалле. В отличие от твердых р-ров ЭПР в жидких р-рах не обнаруживает тонкой структуры, так как обусловливающие ее локальные электрич. поля усредняются по всевозможным направлениям. При этом, если все или часть линий тонкой структуры изотропны, результирующая линия будет узкой (фиолетовые соли Cr^{3+}). В конц. р-рах возможно наличие обменных взаимодействий между ионами, которые снимают тонкую и сверхтонкую структуры линий и вызывают их сужение. Это имеет место в р-рах Mn^{2+} и VO^{2+} при конц-иях порядка нескольких *моль/л*, а в р-рах Cu^{2+} даже до нескольких десятых *моль/л*. Сверхтонкую структуру в р-рах солей Mn^{2+} и VO^{2+} удается наблюдать только при достаточном разбавлении. Л. Ш.

3185. Парамагнитный резонанс в тефлоне, облученном рентгеновскими лучами. Шнейдер (Paramagnetic resonance of x-rayed teflon. Schneider E. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 978—979 (англ.)

Изучалось парамагнитное резонансное поглощение при 23700 *Мгц* в тефлоне (политетрафторэтилен), облученном рентгеновскими лучами. Из величины интегрального магнитного поглощения было установлено, что после 3-часового облучения при 40 *ма*, что отвечает дозе $5\cdot10^5$ *рентген*, конц-ия спинов была порядка 10^{17} $см^{-3}$. Фактор $g=2{,}021$ (положительный сдвиг по сравнению со значением для свободного электрона $g=2{,}0023$). Наблюдался триплет с расстоянием между пиками 19 *гс*. Предполагается, что это сверхтонкая структура, вызываемая взаимодействием резонирующих электронов с ядрами F; резонанс вызывается неспаренными электронами, возникающими при разрыве связей C—C. Если бы электрон был локализован на *p*-орбите атома C, триплетное расщепление равнялось бы 5,6 *гс*. Наблюдаемое расщепление и сдвиг g указывают, что лишний электрон участвует в связи CF. М. В.

3186. Косинусоидальное взаимодействие в CsF и RbF. Бемский, Ниренберг, Силсби (Cosine interaction in CsF and RbF. Bemski G., Nierenberg W. A., Silsbee H. B.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 470—473 (англ.)

Исследовалась форма линий резонанса F^{19} в молекулярных пучках RbF и CsF при наложении различных по напряженности постоянных магнитных полей. Для интерпретации опытов использовался гамильтониан вида $H = -\mu_N g_I \mathbf{IH} - \mu_N g_J \mathbf{JH} - c\mathbf{IJ}$, где $\mathbf{I}$ — спин ядра фтора, $\mathbf{J}$ — угловой момент молекулы, μ_N — ядерный магнетон; g_I и g_J — магнитные моменты ядра и молекулы соответственно, выраженные в единицах μ_N; c — константа магнитного взаимодействия между вращательным моментом молекулы и ядерным спином, $\mathbf{H}$ — приложенное магнитное поле. Экспериментально снимались кривые зависимости показания детектора от частоты осциллирующего поля при постоянном значении H. Исследовались случаи сильных ($H > 500$ *гс*), промежуточных ($300 > H > 100$ *гс*) и слабых ($H < 100$ *гс*) полей, а также случай $H = 0$. При обсуждении формы линий использовалась развитая ранее теория (Nierenberg W. A., Phys. Rev., 1951, **92**, 932), из которой следует, что по ширине линии можно определить параметр c/ha, который один определяет ее форму: $a = (\hbar\sqrt{\pi})/(2\pi kKT)^{1/2}$, где K — момент инерции молекулы. Найдено, что для RbF $c/ha = 0{,}58$ *Мгц*, причем форма кривых хорошо совпадала с теорией Ниренберга для всей совокупности значений H. Используя известное приближенное значение момента инерции RbF, авторы получают $a = 0{,}0157$, откуда $c/h = 9{,}1 \pm 0{,}9$ *кгц* (чему соответствует локальное магнитное поле у ядра F (на единичное вращение) $H_r = 4{,}28 \pm 0{,}20$ *гс*). Этот результат меньше полученного ранее (Hughes V., Grabner L., Phys. Rev., 1950, **79**, 314): $c/h = 12 \pm 3$ *кгц*. Кривые для CsF совпадают с теорией только в случае сильных полей. Одной из возможных причин искажения кривых в слабых полях является квадрупольный резонанс Cs. В сильных полях получается $c/ha = 0{,}71$ *Мгц*. При использовании известного значения K для CsF получается $c/h = 12{,}0 \pm 0{,}6$ *кгц*, $H_r = 3{,}00 \pm 0{,}15$ *гс*. Значение c/h отклоняется от найденной ранее (Trischka J. W., Phys. Rev., 1948, **74**, 418) величины (16 ± 3 *кгц*) в ту же сторону, что и для RbF. Л. Ш.

3187. Изучение переохлажденного вращательного перехода 2,3-диметилбутана с помощью ядерного резонанса. **Сигалл, Астон** (Study of nuclear resonance of the supercooled rotational transition of 2,3-dimethylbutane. Segall Herbert, Aston J. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 528—531 (англ.)

Твердый 2,3-диметилбутан (**I**) имеет точку перехода вращательного типа ниже т. пл. 145,19° K. Наличие относительно свободного вращения проявляется в узких линиях протонного (резонанса менее 4 *гс*). Вплоть до 60° K **I** постепенно теряет свою свободу вращения при выдерживании при постоянной т-ре и при охлаждении. При переходе из переохлажденного в нормальное состояние линия поглощения сужается от 8 до 3,5 *гс* и не расширяется до 9 *гс* (что отвечает нормальному состоянию без вращения) пока переход полностью не закончен. Авторы объясняют это переходом в лабильной конфигурации вокруг дырок по Я. И. Френкелю, что создает высокое, но постоянное время спин-спиновой релаксации и бóльшую высоту пика и более узкую линию. Такая конфигурация сохраняется вплоть до завершения перехода. Резонансное поглощение наблюдалось при 23,592 *Мгц* в поле 5541 *гс*. Наличие переохлажденного вращательного состояния проявляется в повышении т-ры на 17°, наблюдавшемся при измерении теплоемкости. Одновременно линия сужается, расширяясь вновь после выделения тепла. Линия сужается от 8,29 до 7,14 *гс* при нагревании **I** от 60,2 до 88,0° K. Необратимый переход в нормальное твердое состояние без вращения начинается при 102,9° K. При повышении т-ры до 119° K ширина линии составляет 4,04 *гс*, а при последующем охлаждении до 115,6° K 8,55 *гс*. В последующих опытах наблюдался примерно тот же ход. Наибольшая ширина линии 12,38 *гс* наблюдалась при охлаждении до 86° K после перехода. **I** находится в переохлажденном вращательном состоянии до необратимого перехода, в переходном состоянии во время перехода и в невращательном нормальном состоянии после перехода. Теплота перехода оценивается в 1350 ± 200 *кал/моль*, что хорошо согласуется с обратимым калориметрич. значением 1552 при 136,07° K. Время перехода менялось в четырех опытах от 6 до 16 мин. Формы линий при переходе могут быть представлены выражением $g(\nu) = A\exp(-mt')\exp[-2\pi^2 \times (\nu - \nu_0)T_2]$, где t' — время в сек. во время перехода, A — постоянная нормировки при $m = 0$, m — постоянная затухания, связанная с переходами около дырок. Частота линейно менялась во времени, так что $g(t) = A\exp(-mt_0)\exp(-mt)\exp(-t^2/2b^2)$, $t = t' - t_0$ (t_0 при $\nu = \nu_0$). Расчет показывает, что производная $g'(t)$ должна быть асимметрична, это подтверждается опытом. Константа $b = 21{,}5 \pm 0{,}2$ сек. Из значений m авторы заключают, что энергия активации невелика. М. В.

3188. Время спин-решеточной релаксации ядер Si^{29} в чистом плавленом кварце. **Холзман, Андерсон, Кот** (Spin-lattice ralaxation time of the Si^{29} nucleus in pure fused silica. Holzman G. R., Anderson John H., Koth W.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 542—543 (англ.)

Из зависимости проекции макроскопич. магнитного момента на плоскость вращения вектора ВЧ-поля найдено, что при комнатной т-ре в поле 9200 *гс* время релаксации ядер Si^{29} в плавленом кварце $T = 10$ час., а в магнитном поле Земли $T = 1{,}3$ мин. Л. Ш.

3189. Чистоквадрупольный резонанс Cl^{35} в хлорангидридах кислот и хлоратах. **Брей** (Cl^{35} pure quadrupole resonances in acid chlorides and chlorates. Bray P. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 703—706 (англ.)

Квадрупольный резонанс Cl^{35} наблюдался в следующих соединениях (R = COCl): $CHCl_2R$, CH_2ClR, RR, $R(CH_2)_2R$, $R(CH_2)_4R$, $R(CH_2)_8R$, RCH = CHR, OCH=CHCH=CR (с циклической связью), $Cl_2C_6H_3R$, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(ClO_3)_2$, β-JCl, JCl_3, $SeCl_4$, SO_2Cl_2, $CCl_3CH(C_6H_4Cl)_2$. У следующих соединений ($M = CH_3$, $X = CH_2$) резонанса не обнаружено (в скобках указан исследованный диапазон частот в *Мгц*): MXR (27—41), *н*-MX_4R (24—36), MX_6R (25—36), MX_7R (24—36) $MX_{10}R$ (24—40), $MX_{12}R$ (24—36), $MX_{14}R$ (24—36), *изо*-(M)CHXR (24—36), *изо*-$(M)_2CHX_2R$ (24—36), $MXCH(C_2H_5)R$ (25—35), C_6H_5XR (24—36), C_6H_5XXR (25—35), C_6H_5OXR (24—36), α-$C_6H_5OCH(M)R$ (24—36), *м*-$NO_2C_6H_4R$ (27—40), *n*-$NO_2C_6H_4R$ (27—40), 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3R$ (27—40), *o*-ClC_6H_4R (27—40), 3,4-$Cl_2C_6H_3R$ (24—36), *м*-BrC_6H_4R (28—40), MOC_6H_4R (24—36), *o*-$C_2H_5OC_6H_4R$ (24—40), *n*-$C_2H_5OC_6H_4R$ (27—40), *n*-*н*-$MX_4OC_6H_4R$ (27—40), $(C_6H_5)_2NR$ (27—40), MCH = CHR (24—36), 1-$C_{10}H_7R$ (24—36). Отсутствие резонанса в хлорангидридах монокарбоновых алифатич. к-т, имеющих на одном из концов цепи незамещ. метильную группу, можно объяснить тем, что группы R разных молекул в кристалле могут иметь своими соседями различное (случайное) число групп R и M. Такая случайность ближайшего окружения может сильно уширить линию и помешать наблюдению резонанса. Другое объяснение заключается в возможном вращении групп M с малой частотой вокруг осей C — C. Две компоненты спектра в JCl_3 истолковываются как линии, даваемые двумя группами атомов Cl (внешние и мостиковые атомы), занимающими неодинаковое

положение по отношению к атому J в молекуле J_2Cl_6. Повидимому, имеется неразрешенная тонкая структура. Высокочастотная группа линий $CCl_3CH(C_6H_4Cl)_2$ принадлежит, видимо, группе CCl_3, низкочастотная — группе C_6H_4Cl. Одиночная линия спектра ClCOCOCl указывает на то, что в кристалле присутствует только один геометрич. изомер. Л. Ш.

3190. Вычисление электрических дипольных моментов. Гуггенхейм (The computation of electric dipole moments. Guggenheim E. A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 3, 186—187 (англ.)

Рассмотрена точность, с которой необходимо знать отдельные величины при вычислении дипольных моментов. Из основных соотношений, вытекающих из ур-ния Дебая, следует, что при точности в определении разности диэлектрич. проницаемостей р-ра и р-рителя $(\varepsilon - \varepsilon_1)$, редко превышающей 1%, достаточна точность в 0,1% при определении конц-ии и уд. веса р-рителя. При вычислении ориентационной поляризации достаточна грубая оценка значения парц. молярного объема, напр., использование его значения для чистого растворенного в-ва. Вследствие того, что для многих р-рителей (бензол, CCl_4 и др.) разница между ε_1 и n_1^2 достаточна мала, а также отсутствуют сведения о поляризуемости молекул растворенного в-ва, можно пользоваться приближенным ур-нием для ориентационной поляризации ${}_0P_2 \simeq [3/(\varepsilon_1+2)^2][(d\varepsilon/dw)_{w\to 0} - (dn^2/dw)_{w\to 0}]$, где w — весовая доля растворенного в-ва, n — коэфф. преломления р-ра. Однако, учитывая достигаемую при этом незначительную экономию в вычислениях и серьезную путаницу, которая может произойти от смешения этих приближенных ур-ний и других точных соотношений, автор предостерегает от пользования этими приближениями. Их не следует применять, когда р-рителем служит диоксан. А. З.

3191. О диэлектрической постоянной жидкого цианистого водорода. Кол (On the dielectric constant of liquid hydrogen cyanide. Cole Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 2012—2013 (англ.)

На основе разработанной Кирквудом теории диэлектрич. проницаемости (ε) и линейной цепной модели цианистого водорода (I) рассмотрена зависимость между ε и константой равновесия р-ции $(HCN)_n + HCN = (HCN)_{n+1}$; $K = C_{n+1}/C_nC_1$, где C_n — конц-ия n-мера. Если C_0 — валовая конц-ия в расчете на мономер, то $C_0 = C_1(1 - KC_1)^2$. В ур-нии Кирквуда средний момент единичной молекулы и ее локального окружения $g\mu = g(\varepsilon_\infty + 2)\,\mu_0/3$, где g — коэфф. корреляции, ε_∞ — диэлектрич. проницаемость для индуцированной поляризации, μ_0 — дипольный момент свободной молекулы. В упрощенной модели среднее значение момента для каждой молекулы n-мерной цепи с общим числом таких молекул nC_n дается ур-нием $g\mu = (\mu/C_0) \times \times \Sigma_{n-1}^{\infty} n^2C_n = \mu(1 + KC_1)/(1 - KC_1)$, откуда $KC_0 = (g^2 - 1)\,4$. На основании эксперим. данных для μ_0 (2,96 D) и ε (205,5 при т. пл. —13,3° и 105,5 при т. кип. 25,7°) найдена прямолинейная зависимость $\lg(g^2 - 1)$ от $10^3/T$. Из наклона прямой найдено значение теплоты ассоциации $\Delta H = -4{,}6$ *ккал/моль*, что близко к значению ΔH для тримера I в паровой фазе. А. З.

3192. Исследования $Fe(CNS)_3$ в диоксане. Чжу Дин-ли, Ли, Фудзии [Studies of iron (III) thiocyanate in dioxane. Chu Ting Li, Li Norman C., Fujii Charles T.], J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2085—2087 (англ.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найден дипольный момент $Fe(CNS)_3$ (I) в диоксане при 30° 8,2 ± 1 D. Молярная поляризация $IP_\infty = 1420$, молярная рефракция 55 (вычислена из рефракций связей). Магнитный момент, измеренный при 25° в диоксане, составляет 5,6 ± 0,2 μ_B. Определить мол. вес не удалось из-за малой растворимости, но авторы считают образование димерных молекул маловероятным, так как димер должен иметь дипольный момент, близкий к нулю. Высокое значение дипольного момента I в диоксане авторы объясняют образованием тетраэдрич. комплекса с диоксаном, в котором атом железа образует четвертую связь с кислородом диоксана. Этот комплекс должен иметь спиновый магнитный момент, соответствующий пяти неспаренным электронам, что согласуется с найденным значением. Спектры поглощения I в различных р-рителях также согласуются с этими представлениями. У р-ров I в бензоле, эфире и хлористом этилене имеется максимум поглощения при 5120 А, в диоксане и тетрагидрофуране — при 5460 А. Смещение полосы поглощения, повидимому, обусловлено образованием комплекса. С эфиром комплекса не образуется вследствие стерич. препятствий, создаваемых этильными группами. А. З.

3193. Дипольные моменты некоторых нитрилов. Торопов А. П., Мороз А. И., Докл. АН УзССР, 1955, № 6, 21—22 (резюме узб.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты (μ) нитрилов к-т в бензоле при 20° (в D): гидрокоричной (3,36), 2-фенилмасляной (3,38), 2,2-дифенилпропионовой (3,44) и винилуксусной (3,60). Найденные значения μ нитрилов, содержащих фенильную группу в β-положении, практически совпадают с μ пропионитрила и бутиронитрила. Отсюда авторы заключают, что поляризующее действие нитрильной группы на бензольное кольцо становится малозаметным уже при β-положении фенильной группы. Поляризующее действие нитрильной группы на двойную связь в аллилнитриле выражено слабее, чем в акрилнитриле. А. З.

3194. О дипольном моменте анабазина. Гранитова О. И., Торопов А. П., Докл. АН УзССР, 1955, № 2, 27—28 (резюме узб.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найден дипольный момент (μ в D) анабазина (α-пиперидил-β-пиридина) в бензоле при 20, 40 и 60°, равный соответственно 2,26, 2,46 и 2,71 D, и в 2,2,4-триметилпентане при 40° 2,43. Значительное увеличение μ с ростом т-ры указывает на наличие в молекуле I заторможенного внутреннего вращения. Определены средние значения угла между векторами диполей пиридинового и пиперидинового ядер молекулы I при этих т-рах, равные соответственно 104, 89 и 79°. А. З.

3195. Диэлектрические константы жидкого и твердого сероводорода. Гаврилляк, Суэнсон, Коул (Dielectric constants of liquid and solid hydrogen sulfide. Havriliak S., Swenson R. W., Cole R. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 134—135 (англ.)

Измерена диэлектрич. проницаемость ε H_2S в жидком и твердом состояниях. Вычисление дипольного момента производилось по ур-нию Онзагера. Найдено для низкотемпературной твердой фазы (63,0—101,0° K) ε 3,52—3,70; для промежуточной твердой фазы (103,4—124,2° K) ε 24,7—19,4, μ 1,08—1,04 D; для высокотемпературной твердой фазы (125,9—186,1° K) ε 16,6—10,9, μ 0,96—0,92 D; для жидкой фазы (194,6—212,0° K) ε 8,99—8,04, μ 0,88—0,78 D. В исследованных жидкой и трех твердых фазах не обнаружено зависимости ε от частоты или заметных диэлектрич. потерь в пределах от 15 *гц* до 500 *кгц*. В упорядоченной фазе ниже 103° K значения ε несколько выше $n^2 = 2{,}44$, что обусловлено мол. колебаниями. Согласие полученных результатов с теорией Онзагера

указывает на неупорядоченность структур и отсутствие водородных связей. А. З.

3196. Диэлектрические свойства гидрата пинакола. Применение для измерения температуры. Драйден, Микинс (Dielectric properties of pinacol hydrate: application to temperature measurement. Dryden J. S., Meakins R. J.), Nature, 1955, **175**, № 4457, 603 (англ.)

У гексагидрата пинакола (**I**) обнаружены диэлектрич. дисперсия в области ~ 80 *кгц* при 20°, где для поликристаллич. в-ва диэлектрич. проницаемость падает с 45 до 3. Средняя частота f в области дисперсии быстро меняется с т-рой и выражается ф-лой $f = 2 \cdot 10^{17} \exp(-H/kT)$ сек.$^{-1}$, где $H = 16{,}5$ *ккал/моль*. Температурный коэфф. в центре области дисперсии при 20° $(df/dt)/f = 5{,}5 - 9\%$ на 1°. Дисперсия связана с диэлектрич. поглощением с максимумом фактора диэлектрич. потерь $= 17$ ($\operatorname{tg} \delta \sim 0{,}75$) в центре области дисперсии. Электрич. конденсатор с диэлектриком **I** может быть использован как термочувствительный элемент в схемах, применяемых для измерения или контроля т-р. Конденсатор должен быть герметизирован, так как **I** медленно теряет влагу при соприкосновении с воздухом, превращаясь в пинакол. А. З.

3197. Электронная поляризуемость ионов в кристаллах. Тесман, Кан, Шокли (Electronic polarizabilities of ions in crystals. Tessman Jack R., Kahn A. H., Shockley William), Phys. Rev., 1953, **92**, № 4, 890—895 (англ.)

Вычислены поляризуемости (α) ряда ионов в ионных кристаллах. Предполагалось, что α кристалла равна сумме α составляющих ионов. Молярная поляризуемость вычислялась по ф-ле $\alpha_m = V_m (n^2 - 1)/(Ln^2 - L + 4\pi)$ из литературных значений объема кристалла, приходящегося на пару ионов V_m, и коэфф. преломления n. Наилучшие результаты получены при коэфф. Лоренца L, равном $4\pi/3$. Поляризуемости ионов галогенов (α_A) и ионов щел. металлов (α_H) вычислялись из α_m методом наименьших квадратов, исходя из значения α_A для Li^+ (0,029 A³ по Паулингу). При этом предполагалось, что $\alpha_m = \alpha_A + \alpha_H$. Отклонение α_m от принятых значений $\alpha_A + \alpha_H$ не превосходит 3%, за исключением соединений фтора. В предположении аддитивности вычислены поляризуемости других ионов в кристаллах, содержащих ион галогена или щел. металла. Найдены значения α (в A³ для линии *D* Na): Li^+ 0,03; Na^+ 0,41; K^+ 1,33; Rb^+ 1,98; Cs^+ 3,34; F^- 0,64; Cl^- 2,96; Br^- 4,16; J^- 6,43; Ca^{2+} 1,1; Sr^{2+} 1,6; Ba^{2+} 2.5; O^{2-} 0,5—3,2; S^{2-} 4,8—5,9; Se^{2-} 6,0—7,5; Te^{2-} 8,3—10,2; Ag^+ 2,4; Cu^+ 1,6; Cu^{2+} 0,2; Zn^{2+} 0,8; Cd^{2+} 1,8; Ge^{4+} 1; Sn^{4+} 3,4; Pb^{4+} 4,9. Отмечена необходимость учета отклонений от аддитивности ввиду возрастания роли гомеополярных связей в кристалле при переходе от галогенидов щел. металлов к другим соединениям, что проявляется в большом разбросе вычисленных поляризуемостей одного и того же иона в разных соединениях и появлении отрицательных значений среди вычисленных поляризуемостей. О. Г.

3198. О рефракции ионов. Сообщение II. Мургулеску И. Г., Лацку Э., Хим. ж. Акад. РНР, 1954, **3**, 25—33 (русс.), Rev. chim. (Bucureşti), 1954, **2**, 27—35 (нем.)

Предлагается метод определения рефракций ионов, основанный на сравнении молекулярных рефракций солей, анионы которых находятся друг к другу в полимерных отношениях (напр., анионы SO_4^{2-} и $S_2O_8^{2-}$). При этом рефракция в-ва рассматривается как сумма (поляризуемостей), соответствующих отдельным электронным слоям молекулы данного в-ва. Значение рефракции зависит почти исключительно от электронов внешнего слоя. Так, для указанного примера $R_{SO_4^{2-}} = 32\, r_e + \Sigma n_i r_i$; $R_{S_2O_8^{2-}} = 60\, r_e - 2\,\Sigma n_i r_i + 2r_p$, где r_e — рефракция, приходящаяся на один внешний электрон, r_i — то же для одного электрона внутреннего слоя, n_i — число электронов внутреннего слоя, r_p — рефракция, вызванная электроном перекисного мостика аниона $S_2O_8^{2-}$. Пользуясь соотношением между поляризуемостью α и эффективным ядерным зарядом Z^*, а также соотношением Лорентц — Лоренца, авторы показывают, что для взятого примера рефракция, обусловленная внутренними слоями электронов, исчисляется сотыми долями *см*³. Рефракция, обусловленная электронами перекисного мостика, составляет 0,25 *см*³ и $R_{S_2O_8^{2-}} = 1{,}875\, R_{SO_4^{2-}}$. Из измерений n_D найдены MR для $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ и из них вычислены рефракции ионов SO_4^{2-} (14,57), NH_4^+ (4,41), а из других соединений найдены K^+ (2,44), Na^+ (0,41), $S_2O_8^{2-}$ (25,58), NO_3^- (10,80), ClO_4^- (13,03), Ba^{2+} (4,76), Zn^{2+} (0,76), Hg^{2+} (8,02). Сообщение I см. Bul. ştiinţ. Acad. RPR, 1949, **A1**, № 9, 855. А. З.

3199. О молекулярной рефракции амидов карбоновых кислот. Иоффе Б. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 902—908

Определены плотности и показатели преломления для спектральных линий *C*, *D*, и *F* формамида, метилформамида, диметилформамида, этилформамида, диэтилформамида, *н*-бутилформамида, диметилацетамида, этилацетамида, диэтилацетамида, *н*-бутилацетамида, диметилбутирамида, *н*-бутилбутирамида, ди-*н*-бутилбутирамида. Молекулярная рефракция амидов зависит от их строения и не может быть точно рассчитана с помощью одной константы, характеризующей амидный азот или амидогруппу, поэтому автор предлагает дополнить существующие таблицы атомных и групповых рефракций новыми константами для амидов разной структуры. Для спектральных линий *C* (первая цифра), *D* (вторая цифра) и *F* (третья цифра) атомные рефракции азота во вторичных амидах и третичных формамидах равны 2,729; 2,750; 2,834, в третичных амидах (кроме формамидов) 2,491; 2,508; 2,598, групповые рефракции HCON ⁄ (формамиды) и —CHNH— (вторичные амиды) 8,501; 8,572; 8,732, —CON< (третичные амиды, кроме формамидов) 7,196; 7,261; 7,422, рефракции связи C—N в амидогруппе —CON< во вторичных амидах 1,87; 1,88, 1,99, в третичных формамидах 1,68; 1,68; 1,79; в третичных амидах (кроме формамидов) 1,40; 1,38, 1,52. А. З.

3200. Успехи магнетохимии. Сида (最近の磁氣化學·志田正二),化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 2, 52—61 (япон.) Обзор. Библ. 62 назв. М. Д.

3201. Изучение поворотной изомерии с помощью инфракрасной спектроскопии. Часть 3. *н*-Пропилгалогениды. Браун, Шеппард (Infra-red spectroscopic studies of rotational isomerism. Part 3. The *n*-propyl halides. Brown J. K., Sheppard N.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1164—1173 (англ.)

Получены ИК-спектры жидких и кристаллич. *н*-пропилхлорида (**I**), *н*-пропилбромида (**II**) и *н*-пропилиодида (**III**) в области 500—1500 *см*$^{-1}$. Ранее было установлено, что в дигалогенэтанах в кристаллич. состоянии существуют только *транс*-изомеры. Принимая, что более высокая частота соответствует *транс*-изомеру, и сравнивая опытные значения для **I** (жидк. 726 и 649 *см*$^{-1}$, кристалл 716 *см*$^{-1}$), авторы утверждают,

что I, II и III имеют в кристаллич. состоянии только *транс*-изомер, а в жидком — повернутый и *транс*-изомеры. Эти выводы согласуются с данными по частотам деформационных колебаний в группах CH_2. Сопоставляя полученные результаты с литературными данными по спектрам комб. расс. и поляризационным измерениям, авторы дают следующее отнесение основных частот (первая цифра для I, вторая II, третья III): *транс*-формы 716, 642, 593 (с. A', вал. C — X), 748, 740, 715 (с. A'', деф. CH_2), 860, 850, 827 (ср. A'', деф. CH_2), 894, 892, 892 (с. A'', деф. CH_3), 1029, 1025, 1018 (ср. A', вал. C — C), 1062, 1040, 1013 (ср. A', вал. C — C), 1105, 1103, 1093 (ср. A', деф. CH_3), 1162, 1146, 1130 (ср. A'', деф. CH_2), 1262, 1222, 1185 (с. A', деф. CH_2), 1291, 1288, — (сл. A'', деф. CH_2), 1340, 1326, 1321 (ср. A', деф. CH_2), 1375, 1376, 1372 (ср. A', деф. CH_3), —, —, 1420 (ср. A', деф. CH_2), —, 1440, 1437 (ср. A', деф. CH_2), 1460, 1460, 1460 (с. A', A'' деф. CH_3); частоты, наблюдаемые в спектрах комб. расс. 365, 312, 288 (A', скел. деф. 246, 223, 203 (A', скел. деф.), 141, 131, 131 (A'', скел. крутильн.); повернутый изомер (жидк.) 645, 563, 501 (вал. C — X), 788, 778, 763 (с., деф. CH_2), 855, 839, 816 (с., деф. CH_2), 894, 884, 875 (с., деф. CH_3 или вал. C — C), 1035, 1032, 1011 (ср., то же), —, 1085, 1077 (ср., то же), 1208, 1200, —, (сл., деф. CH_2), 1262, 1228, 1195 (с., деф. CH_2), 1306, 1286, 1274 (с., деф. CH_2), 1340, 1340, 1340 (ср., деф. CH_2), 1378, 1378, 1375 (ср., деф. CH_3), —, 1440, 1425 (с., деф. CH_2), 1460, 1460, 1460 (с., деф. CH_3); частота в спектрах комб. расс. 425, 402, 390 (скел. деф.), 291, 272, 260 (то же), 212, 200, —, (скел. крутильн.). Выводы о положении валентных частот C — Hal распространяются на некоторые разветвленные галогениды. Установлено, что одна из частот C — Hal в каком-нибудь галогениде C_4 — C_5 близка по положению к частоте *транс*-формы предыдущего гомолога, а вторая частота всегда выше, напр. в *трет*-бутилхлориде частота *транс*-формы равна 568 $см^{-1}$, а в *трет*-амилхлориде имеются две частоты 560 и 616 $см^{-1}$. Часть 2 см. РЖХим, 1955, 7040. Ю. Е.

3202. Спектрофотометрическое исследование хлористого иода в различных растворителях. Б а к л с, М и л с (A spectrophotometric study of iodine chloride in various solvents. B u c k l e s R o b e r t E., M i l l s J a c k F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4845—4849 (англ.)

Исследованы спектры поглощения JCl (I) и R_4NJCl_2 (II) (соединения с $R = CH_3$ и C_4H_9 имеют одинаковые спектры) в различных растворителях: CH_3CN, C_2H_5CN, C_4H_9CN, $(CH_3)_3COH$, C_2H_5OH, CH_3OH, CH_3COOH, $C_2H_4Cl_2$, CCl_4, C_6H_{12}, CF_3COOH. Описанным ранее методом (РЖХим, 1953, 8247) вычислена константа равновесия (153 ± 13) для р-ции образования 1 : 1 комплекса I с C_2H_5CN в циклогексане. В случаях образования комплексов I и II с электронодонорными р-рителями $\lambda_{макс}$ смещается от 460 (в инертных р-рителях) к ~350 $м\mu$, приближаясь к $\lambda_{макс}$ для JCl_2^- (III). Кроме того, в спиртах и нитрилах появлялся новый максимум с $\lambda_{макс}$ ~230 $м\mu$, характерный для III, интенсивность которого растет при стоянии р-ров. Полученные результаты согласуются с предположением, что III образуется при р-ции I и II с электронодонорными р-рителями или примесями в р-рителях (B): $B + JCl \rightleftarrows BJCl \rightleftarrows BJ^+ + JCl_2^-$. Такой механизм подтверждается опытами с избытком Cl^- и $AgNO_3$. Определены константы диссоциации III при 25°: $-\lg K$ в $C_2H_4Cl_2$ 4,21; в CH_3COOH 3,72; в C_2H_5OH 3; в CH_3OH 2,5; в H_2O 2,22; в CH_3CN 7; в CH_3CH_2CN 8. Диссоциация III в полярных р-рителях, образующих комплексы с I, повышена (РЖХим, 1955, 25817). В CF_3COOH наблюдалась полная диссоциация. При освещении р-ров I в нитрилах рассеянным светом, а для I в циклогексане даже при стоянии в темноте наблюдалась незначительная потеря I, повидимому, с образованием J_2, J_3^- и HCl, так как максимум поглощения через 24 часа смещался от 466 к 507 $м\mu$. В. К.

3203. Инфракрасная полоса молекулярного комплекса фтористого водорода и трехфтористого хлора. П е м с л е р, С м и т (An infrared band of a molecular complex between hydrogen fluoride and chlorine trifluoride. P e m s l e r J. P a u l, S m i t h D. F), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1834—1836 (англ.)

В смеси HF и ClF_3 наблюдается сильное искажение полосы поглощения HF у 2,47 μ, обусловленное полосой, совпадающей с P-ветвью HF. Спектр поглощения $HF + ClF_3$ исследовался при различных давлениях HF и ClF_3 и малом парц. давлении комплекса $HF \cdot ClF_3$. Углубление максимума поглощения d_4 у 2,53 μ в смеси HF и ClF_3 по сравнению с чистым HF пропорционально парц. давлению комплекса: $d_4 = bp_c$. Зависимость d_4 от произведения парц. давлений HF и ClF_3 выражается прямой линией, и авторы полагают, что комплекс имеет состав $HF \cdot ClF_3$. С повышением т-ры наклон этой прямой m уменьшается. Поскольку m является произведением b на константу равновесия, а b зависит от т-ры так же, как молекулярная плотность, mT/T_0 меняется с т-рой так же, как константа равновесия. Из зависимости $\ln mT/T_0$ от $1/T$, представляющей собой прямую, авторы нашли значение теплоты р-ции $\Delta H = -3,92$ *ккал/моль*. Константа равновесия, найденная из уменьшения поглощения, соответствующего полимеру HF, равна 10^{-5} *мм* при 21°; парц. давление $HF \cdot ClF_3$ не превышает 1 *мм* рт. ст. По мнению авторов, в комплексе связь осуществляется через F, а не через H. Полоса поглощения 3,51 μ комплекса $DF \cdot ClF_3$ совпадает с длинноволновой ветвью полосы DF в смесях DF и ClF_3. О. Ю.

3204. Ассоциация посредством водородной связи в аминокомплексах двухвалентной платины. Ч а т т, Д а н к а н с о н, В е н а н ц и (Associazione tramite legami idrogeno nei complessi amminici del platino bivalente. C h a t t J o s e p h, D u n c a n s o n A n d r e w, V e n a n z i L u i g i), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, **17**, № 3-4, 120—124 (итал.)

Изучены ИК-спектры поглощения комплексов типа $L \rightarrow PtX_2 \leftarrow NH_2R$, где L — нейтр. адденд, X — галоген, R — алкил или арил в р-ре в CCl_4. В спектре *транс*-$[(н = C_3H_7)_3P$, *n*-толуидин, $PtCl_2]$ наблюдались две резкие полосы поглощения 3348 и 3277 $см^{-1}$, соответствующие симм. и антисим. колебаниям свободных групп NH_2, и две более размытые 3218 и 3131 $см^{-1}$, соответствующие ассоциированным группам NH_2. Разбавление р-ра вызывает понижение интенсивности полос ассоциированных групп и усиление полос свободных групп; так же влияет разбавление диоксаном. Предполагая в разб. р-рах только бимолекулярную ассоциацию, можно вычислить долю находящегося в р-ре мономера по отклонению от закона Бера, а отсюда получить константу равновесия по ф-ле $k = (1 - \alpha) / 2\alpha^2 c$. Определены константы ассоциации при 25° для: *транс*-$[C_2H_4$, *n*-толуидин, $PtCl_2]$ 115 *л/моль*; *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_2S$, *n*-толуидин, $PtCl_2]$ 40, *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_3As$, *n*-толуидин, $PtCl_2]$ 24, *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_3P$, *n*-толуидин, $PtCl_2]$ 17, *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_3P$, *n*-толуидин, $PtBr_2]$ 7,5; у *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_3P$, *n*-толуидин, $PtJ_2]$ ассоциации нет. Сделано предположение, что атомом, образующим водородную связь, является галоген. Степень ассоциации уменьшается в ряду Cl — Br — J. Изучено влияние различных L и R, кроме вышеуказанных, на примерах *транс*-$[(н\text{-}C_3H_7)_3P$, хлоранилин,

$PtCl_2$], *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, *п*-нитроанилин, $PtCl_2$], *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, метиламин, $PtCl_2$], *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, бензиламин, $PtCl_2$]. Комплексы с первичными жирными аминами имеют такую же степень ассоциации, как и с первичными ароматич. аминами. Комплексы со вторичными аминами обладают наименьшей склонностью к образованию водородной связи. Спектры *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, пиперидин, $PtCl_2$] и *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, диэтиламин, $PtCl_2$] содержат только одну полосу в области 3000—3500, которую можно отнести к колебанию NH. В спектре *транс*-[C_2H_4, пиперидин, $PtCl_2$] отклонения от закона Бера малы, так что ассоциация слабая, *транс*-[(*н*-$C_3H_7)_3P$, N-метиланилин, $PtCl_2$] имеет одну полосу 3261 *см*$^{-1}$; в присутствии диоксана появляется вторая полоса 3229 *см*$^{-1}$, указывающая на ассоциацию NH с кислородом диоксана.

А. С.

См. также: Структура молекул: неорганич. 3491, 3642, 3644, 3653; органич. 3726, 3731; по рентген. данным 3219, 3222, 3223, 3226, 3231. Спектры 3493, 3645, 3657, 3686, 3724, 3728, 3735, 3747, 3756, 3768, 3771, 3802, 3805, 3807, 3819, 3832, 3850, 3860, 3866, 3868, 3890, 3896, 3897, 3906, 3916—3919, 3921—3924, 3926, 3931, 3969, 3970, 3973—3980, 3985, 3987, 3988, 3990, 3994, 3996—4003, 4006, 4011, 4012, 4060, 4061, 4114. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 3314, 3331, 3725, 3921. Магнитные св-ва 3121, 3294, 3643, 3948. Реакционная способность 3428, 3729, 3740. Межмол. взаимодействие и водородная связь 3298, 3299, 3300, 3324, 3502. Приборы для исслед. строения молекул 4261—4272, 4274. Др. вопр. 3727.

КРИСТАЛЛЫ

3205. Теория определения знаков структурных амплитуд. Китайгородский А. И., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 10,25—41 (русс.), 42—56 (франц.)

Рассматриваются возможности определения знаков F_{hkl} на основе анализа величины $X_{H,K} = \hat{F}_H \cdot \hat{F}_K \cdot \hat{F}_{H+K}$ (1), названной структурным произведением индексов H и K. Структурное произведение (1) может быть использовано для достоверного определения знаков. В общем случае X лежит в пределах: $-{}^1/_8 < X < 1$. Если $|X| > {}^1/_8$, то такое структурное произведение заведомо положительно и именуется достоверным. Доля достоверных X зависит от N — числа атомов в ячейке. При изменении N от 2 до 64 доля достоверно положительных X падает от 0,23 до $36 \cdot 10^{-10}$, и возможность достоверного определения знаков ограничивается структурами с N не более 20. Исследована $\varphi(X_{H,K})$ — ф-ция распределения $X_{H,K}$, рассматриваемых как случайные величины. При $N > 16$ $\varphi(x)$ практически не отличается от гауссовского распределения: $\varphi(x) = (1/\sqrt{2\pi D}) \exp[-(X - \overline{X})^2 / 2D]$. При больших X эта ф-ла занижает долю положительных X. Вероятность положительного знака X есть $W_+ = \varphi(X_+)/[\varphi(X_+) + \varphi(X_-)] = 1/[1 + (\exp - X/\omega)]$, где $\omega = {}^1/_2\, D/\overline{X}$. Для одинаковых атомов в ячейке и индексов общего типа $\omega = {}^1/_2 N$. С увеличением N доля больших $|X|$ быстро падает, а W_+ тем меньше, чем меньше $|X|$. Отсюда делается заключение, что при $N > 100$ применение вероятностного метода для определения знаков становится проблематичным. Из изложенной теории следует равенство Захариасена $S(S_{H_i} S_{K_i}) = S_{H+K}$. Вероятность S_{H+K} определяется как вероятность сложного события. Если знак S_{H+K} определен из нескольких X с примерно равными W_+ и если в m случаях знак $H + K$ есть S, а в n случаях — S, то вероятность того, что знак есть $S\,(m > n)$, равна $1/\{1 + [(1 - W_+)/W_+]^{m-n}\}$. Указано, что при неполном усреднении по индексам некоторые группы X с большей вероятностью могут оказаться отрицательными.

И. Р.

3206. Теория определения знаков структурных амплитуд. Китайгородский А. И., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 1, 73—76

Развитие работы автора (реф. 3205) на ту же тему. Дается ф-ла для подсчета единичных структурных амплитуд: $\hat{F} = (F_H / \sqrt{\langle F_H^2 \rangle})[(\Sigma_{j=1}^N Z_j^2)^{1/2} / \Sigma Z_j]$, где $\langle F_H^2 \rangle$ — плавная кривая, построенная усреднением по узким шаровым поясам обратного пространства. Обобщается понятие структурного произведения X и даются его основные свойства. Величина $X = \hat{F}_H \hat{F}_K \hat{F}_L \hat{F}_M \ldots \hat{F}_{H+K+L+M+\ldots}$, содержащая m сомножителей, называется структурным произведением m-го порядка. Если X содержит p одинаковых множителей, структурное произведение называется p-кратно вырожденным. При значении $|X| > \varepsilon\, X$ достоверно положительно. Для $m = 3, 4, 5, 6$ соответственно $\varepsilon = 0{,}125$; $0{,}250$; $0{,}347$; $0{,}423$. Вероятность положительного значения X больше $^1/_2$ при любом m и дается одной и той же ф-лой: $W_+(X) = 1/[1 + \exp(-2 N_{эф} |X|)]$, где $N_{эф} = \langle X \rangle / D$; $\langle X \rangle = \Sigma_{j=1}^N n_j^m$ и $D = 2^m \{\Sigma n_j^2\}^m + \Sigma n_j^{2m}$. Для нахождения знаков структурных амплитуд X с порядком $m > 4$ мало пригодны. При $N_{эф} = 50$ значение $W_+ > 0{,}9$ имеет место, если $|X| > 0{,}02$, т. е. при $m = 3$ $\hat{F} > 0{,}27$, при $m = 4$ $\hat{F} > 0{,}37$, при $m = 5$ $\hat{F} > 0{,}47$ и т. д.

М. П.-К.

3207. Статистическое определение знаков «опорных» структурных амплитуд. Руманова И. М., Докл. АН СССР, 1954, **98**, № 3, 399—402

Излагается метод определения знаков структурных амплитуд наиболее ярких отражений («опорных» для дальнейших операций по отысканию знаков любых отражений). Метод основан на статистич. соотношении $S_{H_A} = S(\overline{S_{H_i} S_{H_j}})$ (1), в котором $H_A = H_i + H_j$ (S — символ знака структурной амплитуды, H_A, H_i, H_j — условные обозначения индексов $h_A k_A l_A$, $h_i k_i l_i$, $h_j k_j l_j$). Соотношение (1) применяется к двум «сопоставляемым» отражениям H_A и H_B, выраженным соответственно через две группы, «определяющих» отражения H_i, H_j, $H_{i'}$, $H_{j'}$. В качестве последних выбираются «симметрически связанные» отражения, соотношение между знаками которых заранее известно. Если по условиям симметрии $|F_{hkl}| = |F_{|h||k||l|}|$, то $H_i = h_i k_i l_i$, $H_{i'} = \pm h_i \pm k_i \pm l_i$, $H_j = h_j k_j l_j$, $H_{j'} = \pm h_j \pm k_j \pm l_j$ и, следовательно, $h_A = h_i + h_j$, $h_B = \pm h_i \pm h_j$ и т. д. Если, в частности, $|h_A| = |h_B|$, $|k_A| = |k_B|$, а $|l_A| \neq |l_B|$, правые части ур-ния (I) будут образованы двумерными множествами пар отражений (с заданными l_i и l_j и разными $h_i k_i$, $h_j k_j$); для сопоставления знаков F_A и F_B будет вполне достаточная статистика. Все центросимметрич. федоровские группы делятся на три категории: 1) удовлетворяет условиям $|F_{hkl}| = |F_{|h||k||l|}|$ и $S_{hkl} = f_{hkl} S_{|h||k||l|}$, где $f(hkl) = +1$ или -1 в зависимости от индексов (65 ф. гр. классов O_h, T_h, D_{4h}, D_{2h}, а также D_{6h} в ортогексагональных осях); 2) — удовлетворяет условиям $|F_{Ql}| = |F_{|Q||l|}|$ и $S_{Ql} = f(hkl) S_{|Q||l|}$, где Q — обобщающий индекс, заменяющий двойку индексов hk (24 ф. гр. классов

D_{6h}, C_{6h}, C_{4h}, C_{2h}, а также D_{3d} при надлежащем выборе осей); 3) удовлетворяет условию $F_H = F_{\overline{H}}$ группы C'_i, C'_{3i}, C^2_{3i}). В первых двух категориях статистич. подход возможен, в третьей — нет. Статистич. подход вполне применим и к проекциям. М. П-К.

3208. **Влияние упаковки на атомный формфактор согласно теории Томаса — Ферми. Умеда, Томисима** (On the influence of the packing on the atomformfactor based on the Thomas — Fermi theory. Umeda Kwai, Tomishima Yasuo), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 11, 2085—2086 (англ.)

Исследовано влияние упаковки (изменения радиуса атома x_0) на атомный формфактор для покоящегося атома f_0, вычисленный согласно теории Томаса — Ферми (ТФ): $f_0(k) = (Z/k\mu)\int_0^{x_0} \sin(k\mu x)\,\Phi^{3/2}/x^{1/2}dx$, где $k = 4\pi \sin\theta/\lambda$; Φ — функция ТФ, μ — единица длины в теории ТФ. Используя таблицы функции ТФ, авторы вычислили кривые $f_0(k)$ для 13 конечных значений радиусов атома. Произведен также новый, более точный, чем ранее выполненный, расчет функции $f_0(k)$ для бесконечного атома. В работе представлены кривые атомных формфакторов f_0 для атома Cs при трех значениях радиуса атома в свободном пространстве и в кристаллах. Т. Р.

3209. **Определение атомных факторов рассеяния на основе измеренных структурных факторов с применением рядов Фурье. Корхонен** (On the determination of the atomic scattering factors on the basis of the measured structure factors by using Fourier series. Korhonen Unto), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1955, Ser. A, **182**, 1—6 (англ.)

Предполагая известными значения электронной плотности $\rho(x, y, z)$, автор подсчитывает структурные факторы $F(hkl)$. Если считать, что $\rho(xyz)$ образовано отдельными ионами, рассеивающее в-во которых сосредоточено внутри их ионных радиусов, а за пределами этих радиусов почти точно равно нулю, то структурный фактор может быть представлен в виде: $F(hkl) = \Sigma_\nu \int {}_\nu\rho(x, y, z) \exp[i\Phi(hkl)]\,d\tau$, где $\Phi(hkl) = 2\pi(hx/a + ky/b + lz/c)$; ν — ионная сфера. Структурный фактор каждого иона 1 есть: $F_1(hkl) = f_1 hkl \exp[i\delta(hkl)]$, где $f_1(hkl)$ — атомный фактор рассеяния иона 1 и $\delta(hkl) = 2\pi(hx_1/a + ky_1/b + lz_1/c)$. Интегрируя правую часть ур-ния, написанного для $F_1(hkl)$, автор получает выражение для фактора атомного рассеяния иона 1: $f_1(hkl) = 4\pi R^3/V\,\{^1/_3 F^1(hkl) + \Sigma_{h'k'l'} F^1(h'k'l') 1/a^2 (\sin a/\alpha - \cos\alpha\}$, где $F^1 = \exp[-2\pi i(hx_1/a + ky_1/b + lz_1/c)] F(hkl)$ и $\alpha = 2\pi R/d_{(h-h', k-k', l-l',)}$. В этом выражении R — ионный радиус, $d_{(h-h', k-k', l-l')}$ — межплоскостное расстояние в решетке; $F^1(hkl)$ — структурный фактор для отражений (hkl), когда точка (x_1, y_1, z_1) принята за начало координат. Приведены таблицы, сравнивающие значения f для иона Cl^-, полученные из расчета по приведенным ф-лам и из эксперимента. Г. Г.

3210. **Расчет углового фактора $1/LP$ и его применение к ретиграфу. Ге** (Le calcul du facteur polarisation—Lorentz 1/LP et son application au retigraphe. Gay R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, **77**, № 10—12, 1330—1336 (франц.)

Приводится ф-ла для определения углового фактора (фактора поляризации и Лоренца) $1/LP$ как функции 3 величин: θ, h и g, где θ — бреговский угол для пятна hkl; h — угловая высота плоскости обратной решетки, содержащая узел hkl; g — угол, образованный падающим лучом с осью вращения кристалла. $1/L = \sin 2\theta(1 - \sin^2 g/\sin^2\varepsilon)^{1/2}$, $1/LP = [2\sin 2\theta(1 - \sin^2 g/\sin^2\varepsilon)^{1/2}]/(1 + \cos^2\theta)$, где ε — длина дуги от точки пересечения сферы отражения с экваториальной плоскостью до узла hkl на сфере. Принимая, что R' есть расстояние пятна hkl на рентгенограмме до оси вращения и R_0 — постоянная прибора, равная расстоянию кристалла до фотопленки, найдено: $(R'/2R_0)^2 = \sin^2\theta - (\sin h - \sin g)^2/2$. При помощи полученных ф-л построен график $1/LP$ в функции h, g и $R'/2R_0$. Г. Г.

3211. **Об использовании ненаблюдаемых отражений в методе наименьших квадратов при определении кристаллических структур. Гамильтон** (On the treatment of unobserved reflexions in the least-squares adjustment of crystal structures. Hamilton Walter C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 3, 185—186 (англ.)

При уточнении кристаллич. структур методом наименьших квадратов часто приходится сталкиваться с вопросом о не поддающихся измерению ненаблюдаемых отражениях, т. е. таких, для которых $0 \leqslant F^2 \leqslant F^2_{мин}$. Для прецизионного определения структур оценка этих величин весьма существенна. В случае отражений, не поддающихся эксперим. оценке, нужно определить для них среднюю величину μ и вероятное отклонение σ^2, предположив теоретич. вероятностное распределение для данной пространственной группы; такое распределение для $P1$ и $P\overline{1}$ выведено ранее (Howells E. R. и др., Acta crystallogr., 1950, **3**, 210). Показано, что для $P1$ $\mu \approx I_{мин}/2$, $\sigma^2 \approx I^2_{мин}/12$; для $P\overline{1}$ $\mu \approx I_{мин}/3$, $\sigma^2 \approx 4I^2_{мин}/45$. На практике этим приближением можно пользоваться для всех нецентросимметричных и центросимметричных групп, исключая наиболее тонкие определения. При решении нормальных ур-ний каждое ненаблюдаемое отражение должно входить с соответствующим средним значением и весом, определяемыми из теоретич. распределения. Автор считает ошибочным предположение, что при последовательных уточнениях следует привлекать только отражения с $F^2_{выч} > F^2_{мин}$. Соответствующие отражения должны включаться в последовательные уточнения даже в тех случаях, когда все $F^2_{выч}$ имеют величину менее предельно измеримой. Т. Х.

3212. **Интерференции Дебая — Шеррера при угле Брэгга 85°. Хаук, Хаук** (Debye — Scherrer-Interferenzen bei Bragg-Winkel um 85°. Hauk Viktor, Hauk Johanna), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 7 321—323 (нем.)

Рассчитаны и сравнены с эксперим. данными формы штрихов на дебай-шерреровских интерференционных кольцах, наблюдаемые при вращении образцов при обратной рентгеносъемке под брегговскими углами ~85° на плоскую, неподвижную пленку. Найдено, что форма этих штрихов в дебай-шерреровском кольце зависит от условий съемки, в особенности от угла между первичным лучом и осью вращения поверхности материала. Чтобы при общих условиях съемки охватить всю область отражений, образец следует поворачивать в небольшом интервале углов перпендикулярно к первичному лучу. В статье подробно рассматривается расчет $\sin\theta$ в зависимости от геометрич. условий съемки и приведены подробные иллюстрации. Расчетом учитывается любое взаимное расположение образца и пленки. В. С.

3213. **Быстрый численный метод вычисления структурных амплитуд. Стэнли** (A rapid numerical method of calculating structure factors. Stanley E.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 2, 122—123 (англ.)

Дан быстрый метод вычисления структурных амплитуд, основанный на использовании таблицы функции cos x через 0,001 значений аргумента x. Положительные и отрицательные значения cos x различаются цветом. Для каждого параметра изготовляется трафарет, который оставляет незакрытыми значения hx для h от 1 до 20 и значения ky ($k = 1, 2 \ldots 20$). Эти трафареты позволяют не только получить значения hk и ky, но при совмещении нулевого отверстия трафарета для ky со значением $\cos h_1 x$ можно также найти все значения $\cos(h_1 x + ky)$. Значения для отрицательных k и h можно получить поворотом трафаретов на 180° в собственной плоскости. Те же таблицы и трафареты используются для получения значений $\sin x$. Геометрич. структурные факторы для проекции, содержащей 10 атомов, вычислены предложенным методом со скоростью 20—30 факторов в 1 час. Д. Х.

3214. **Светосильное фокусирующее расположение для определения структуры с помощью диффрактометра. Фронмейер, Рихтер** (Ein lichtstarkes Fokussierungsverfahren für Strukturbestimmungen mit dem Zählrohrgoniometer. Frohnmeyer G., Richter H.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 9, 256—257 (нем.)

Описывается метод асимметричной фокусировки изогнутого кристалла монохроматора, применяемый при точных измерениях интенсивности рентгеновского излучения. В этом методе отражающая плоскость не параллельна фокусирующей поверхности: углы падающего и отраженного лучей с фокусирующей поверхностью образца (соответственно α и β) следующим образом связаны с углом ϑ и расстояниями фокус — образец (a), образец — счетчик (R): $\sin\alpha / \sin\beta = a / R$; $\alpha + \beta = 2\vartheta$ (Brentano J. C. H., Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 61). При автоматич. регистрации интенсивности необходимо, чтобы вращение образца (α) было связано с вращением счетчика (2ϑ): $\mathrm{ctg}\,\alpha = (R / a \sin 2\vartheta) \pm \mathrm{ctg}\, 2\vartheta$ (плюс — в случае отраженного луча; минус — в случае проходящего луча). При использовании асимметричной фокусировки $a / R = 4 / 25$ по сравнению с симметричной получается четырехкратный выигрыш в интенсивности. Д. Х.

3215. **Два графика для установки прецессионной камеры Бургера. Кинг** (Two charts for setting the Buerger precession camera. King Murray Vernon). Acta crystallogr., 1955, 8, № 1, 53—55 (англ.)

Приводятся графики для быстрого решения двух постоянно встречающихся задач при работе с прецессионной камерой Бургера: 1) установки экрана для выделения нужной слоевой линии и 2) изменения ориентировки неправильно установленных кристаллов с помощью снимков без экранов. Г. Г.

3216. **К вопросу о сверхпроводимости соединений Bi_4Rh и Bi_2Rh. Алексеевский Н. Е., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 2, 237—240

Исследованы кристаллы соединений состава Bi_4Rh и Bi_2Rh (рентгенографич. данные см. реф 3217) и возможности их перехода в сверхпроводящее состояние. α-Модификация Bi_4Rh не переходит в сверхпроводящее состояние до т-ры 0,1° К. Кристаллы β Bi_4Rh, выделенные из сплава с 3,5 вес.% Rh, закаленного при т-ре 350—390° С, переходят в сверхпроводящее состояние при $T = 3{,}2°$ К. Кристаллы γ-Bi_4Rh, выделенные из сплава того же состава, закаленного от т-ры, близкой к точке плавления этого соединения, обнаруживают сверхпроводимость при $T = 2{,}7°$ К. Соединение Bi_2Rh получено в 2-х модификациях: α-Bi_2Rh — низкотемпературная, выделена из отожженных сплавов состава 17 вес.% Rh, не переходит в сверхпроводящее состояние до т-ры 1,34° К; β-Bi_2Rh — высокотемпературная, выделена из сплава состава 14—17 вес.% Rh, закаленная от т-ры, близкой к точке плавления этого соединения, не переходит в сверхпроводящее состояние до т-ры 1,27° К. Дано объяснение нестабильного поведения сверхпроводящих сплавов Bi с Rh. Г. Г.

3217. **Структура сверхпроводников. VIII. Рентгенографическое и металлографическое исследование системы висмут — родий. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С.,** Ж. эсперим. и теор. физики, 1955, 28, № 2, 228—235

Рентгенографическими и металлографич. исследованиями системы Bi — Rh подтверждено ранее установленное (Роде Е. Я., Изв. Ин-та платины, 1929, 7, 21) существование трех соединений: Bi_4Rh (3 модификации: α, β, γ), Bi_2Rh (2 модификации) и BiRh. Получены кристаллы и определены параметры кристаллич. решеток следующих соединений: 1) низкотемпературной модификации α-Bi_4Rh a 14,928 А, $\rho_{рент}$ 11,24, $n = 24$ вес. частиц α-Bi_4Rh, ф. гр. $Ia3d$; 2) низкотемпературной ромбич. модификации α-Bi_2Rh a 5,9; $b = 6{,}8$, $c = 7{,}2$ А, $\rho_{рент}$ 12,1; $n = 4$ вес. частиц; 3) высокотемпературной моноклинной модификации $\beta = Bi_2Rh$ a 16,2; b 7,0, c 10,3 А, β 92°30; $\rho_{рент}$ 11,6, $n = 16$ вес. частиц. По габитусу кристаллы β-Bi_4Rh относятся к ортогональной сингонии, γ-Bi_4Rh — гексагональной. Определены плотности и микротвердости соединений в системе Bi — Rh. Сообщение VII РЖХим, 1955, 28338. Г. Г.

3218. **Рентгенографическое определение элементарной ячейки β-Bi_2Rh. Глаголева В. П.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 2, 235—236

Дополнение (см. реф. 3217). Кристаллы β-Bi_2Rh представляют собой тонкие пластинки с двумя отражающими гранями. Параметры моноклинной ячейки: a 16,2, b 7,0, c 10,5 А, $\rho_{рент}$ 11,6, $n = 16$. Г. Г.

3219. **Рентгеноструктурное исследование кристаллов *цис*-тетрахлородиамминплатины. Бокий Г. Б., Кукина Г. А., Порай-Кошиц М. А.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 5—18

Кристаллы *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — светложелтые псевдогексагональные пластинки, сростки по {001}; призматич. класс моноклинной сингонии; $a : b = 0{,}608 : 1$, β 96°57′. Оптически положительные двуосные, $n_g = 1{,}955$; $n_m = 1{,}870$, $n_p = 1{,}855$, $2V = +50°$. Параметры решетки a 6,36, b 10,75; c 11,20 А, $n = 4$; ф. гр. $C2/c$. Структурный тип определен по проекциям межатомной функции (001), электронной плотности (001) и (100); координаты атомов уточнены по линейным сечениям электронной плотности. Общее число учтенных отражений более 1000. Структура сводится к гексагональной упаковке комплексов $Pt(NH_3)_2Cl_4$ или удвоенной гексагональной упаковке Cl и NH_3 с заполнением 1/6 октаэдрич. пустот атомами Pt (через слой по карбонатному мотиву со сдвигом). Структура слоистая. Координаты атомов: Pt: x 0, y 0,215, z 0,250; $Cl_{(1)}$: —0,146, 0,047, 0,137; $Cl_{(2)}$: 0,324, 0,216, 0,119; NH_3 — 0,119, 0,349, 0,129. Межатомные расстояния в комплексе: $Pt - Cl_{(1)}$ 2,38 $Pt - Cl_{(2)} = 2{,}44$, $Pt - NH_3$ 2,15 kX. Производится сопоставление структуры *цис*-изомера со структурой *транс*-изомера. (Белов Н. В. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 3, 249). М. П.-К.

3220. **Строение кристаллов дихлоротетрапиридинникеля и дихлоротетрапиридинкобальта. Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 19—36

Подробное изложение результатов исследования, опубликованных ранее (РЖХим, 1954, 17752). Дано описание структуры и рассмотрена ее связь с некото-

рыми свойствами. Подробно описан метод. структурного исследования этого соединения. М. П.-К.

3221. Гексагидро-1,3,5-тринитрозо-*симм*-триазин (1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексан). Х и н ч [Hexahydro-1,3,5-trinitroso-*s*-triazine (1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazacyclohexane). H i n c h R a l p h J., J r], Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 569—570 (англ.)

Кристаллы гексагидро-1, 3, 5-тринитрозо-*симм*-триазина (I) получаются кристаллизацией из изопропилового, амилового или бензилового спиртов. Кристаллы I моноклинные. Параметры решетки: *a* 12,83, *b* 6,26, *c* 9,08 A, β 92°35′, ρ 1,585, $\rho_{рент}$ 1,586, *n* = 4. Показатели преломления: $n_p = 1{,}582$, $n_m = 1{,}607$, $n_g = 1{,}613$. Двойное лучепреломление отрицательное. Имеется другая полиморфная модификация (II). Форма II является изотропной. При нагревании I превращается в II, последняя плавится при 107—107,5°. Т-ра перехода I ⇄ II ∼ 97°. Е. Ш.

3222. О кристаллической структуре и строении молекулы дициклопентадиенила марганца. В е й с с, Ф и ш е р (Zur Kristallstruktur und Molekülgestalt des Di-cyclopentadienylmangans. W e i s s E., F i s c h e r E. O.), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 1, 58—59 (нем.)

Кристаллы $Mn(C_5H_5)_2$ (I) ромбические. Параметры решетки: *a* 28,10, *b* 11,70, *c* 9,95A, ф. гр. *Cmma*. Базоцентрированная элементарная ячейка содержит 16 молекул. На основании того, что I легко образует смешанные кристаллы с $Mg(C_5H_5)_2$ (II) с содержанием I до 50% (РЖХим, 1955, 34545), можно предположить, что молекула I имеет такое же строение, как и II. Смешанные кристаллы являются моноклинными, так же как и кристаллы всех изученных до сих пор дициклопентадиенильных соединений (РЖХим, 1955, 48341). Магнитные измерения показали, что в смешанных кристаллах молекула I в интервале т-р от 20 до 470° К имеет 5 неспаренных электронов. Для чистого I число неспаренных электронов увеличивается с повышением т-ры и достигает 5 при 158—159° К. При этом коричневый I превращается в светлокоричнево-оранжевую высокотемпературную модификацию. Повидимому, в смешанных кристаллах в высокотемпературной модификации молекула I является ионным комплексом, аналогично II (РЖХим, 1955, 48341). Автор считает, что и в ромбич. модификации молекула I имеет такую же форму. Е. Ш.

3223. Рентгеноструктурное исследование индиго и тиоиндиго. Г р и б о в а Е. А., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 2, 279—281

Кристаллы индиго (I) и тиоиндиго (II) получены сублимацией очищ. образцов. Параметры решеток: I *a* 9,23, *b* 5,74, *c* 12,25 A, β 116°30′, *n* = 2, ф. гр. $P2_1/c$; II *a* 7,82, *b* 3,92, *c* 20,34, β 92°40′; *n* = 2, ф. гр. $P2_1/c$. Принципиальная расшифровка структур проведена при помощи геометрич. анализа и метода проб и ошибок. Для уточнения координат атомов II построена проекция электронной плотности вдоль оси *b*. По деформации бензольного кольца определен наклон молекулы к плоскости (010) (в предположении, что молекула плоская). Координаты атомов II: $C_{(1)}$ *x* 0,454; *z* 0,023; $C_{(2)}$ 0,513; 0,091; $C_{(3)}$ 0,370; 0,125; $C_{(4)}$ 0,370; 0,188; $C_{(5)}$ 0,226; 0,214; $C_{(6)}$ 0,068, 0,177; $C_{(7)}$ 0,071; 0,113; $C_{(8)}$ 0, 217; 0,091; S 0,230; 0,009; O 0,656; 0,108. Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле приведены на рис. 1. Для определения координат атомов I, кроме двумерной проекции вдоль моноклинной оси, использованы линейные сечения трехмерной функции электронной плотности, параллельные моноклинной оси, и двумерное сечение по плоскости (210), почти совпадающей с плоскостью молекулы. Координаты атомов I: $C_{(1)}$ *x* 0,049; *y* 0,907; *z* 0,020; $C_{(2)}$ 0,103; 0,793; 0,142; $C_{(3)}$ 0,197; 0,593; 0,138; $C_{(4)}$ 0,277; 0,421; 0,222; $C_{(5)}$ 0,364; 0,256; 0,196; $C_{(6)}$ 0,373; 0,261; 0,087; $C_{(7)}$ 0,293; 0,432; 0,004; $C_{(8)}$ 0,209; 0,602; 0,029; N 0,124; 0,793; 0,963; O 0,059; 0,847; 0,219. Значения координат атомов I несколько отличаются от ранее полученных результатов (РЖХим, 1955, 3365), хотя принципиальная расшифровка структуры совпадает. Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле видны из рис. 2. Все атомы, за исключением атомов N и атомов $C_{(2\ и\ 2')}$, лежат в одной плоскости. Атомы N выходят из плоскости молекулы на 0,07 A, а атомы $C_{(2\ и\ 2')}$ — на 0,05 A. Каждый атом N находится на расстоянии 2,88 A от атома O той же молекулы и на расстоянии 2,94 A от атома O соседней молекулы, связанной с первой плоскостью скольжения, на основании чего автор делает вывод о существовании в кристаллич. I межмолекулярных водородных связей. Л. Ш.

Рис. 1 Рис. 2

3224. Структурные исследования силицидов. П а р т е, Н о в о т н ы й, Ш м и д (Strukturuntersuchungen an Siliziden. P a r t h é E., N o w o t n y H., S c h m i d H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 385—396 (нем.)

Приведены результаты исследования структур силицидов переходных металлов групп 4а, 5а, 6а в средней области конц-ий. Соединения типа $M_3Si_2(M_5Si_3)$ (M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) являются изотипными и принадлежат к ф. гр. D_{2d}^{11}. С точки зрения металлографии более правильной ф-лой является ф-ла M_3Si_2. Данным рентгенографич. анализа соответствует ф-ла M_5Si_3. В системе Nb — Si и Ta-Si найдена одна изотипная фаза, которая может быть истолкована как высокотемпературная модификация M_3Si_2-фазы. Она индицирована в тетрагональной сингонии. Стабилизированная углеродом M_5Si_3-фаза типа $D8_8$ образует в системе V_5Si_3—Nb_5Si_3 непрерывный ряд твердых р-ров, в то время как в системе V_5Si_3—$ZrSi_3$, возможно, существует незначительный разрыв растворимости. VSi_2 и $NbSi_2$ также имеют полную растворимость в твердом состоянии; система VSi_2—$MoSi_2$ обнаруживает очень большую растворимость со стороны VSi_2; $MoSi_2$, напротив, мало растворяет VSi_2. Рентгеновское исследование проводилось на монокристаллах и порошковых образцах на излучении Cu-K_α. В статье приведены таблицы расчетов интенсивностей и параметров решеток, а также даны кривые изменения параметров некоторых соединений в зависимости от изменения растворимости. В. С.

3225. Рентгенографическое изучение четырех усиливающих саж. А л е к с а н д е р, Д а р и н (X-ray diffraction study of four reinforcing carbon blacks. A l e x a n d e r L e r o y, D a r i n S t e p h e n R), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 594—595 (англ.)

Проведено рентгенографич. изучение 4 усиливающих саж — Kosmobile 77 (I), Statex K (II), Philbeack O (III), Acetylene black (IV). Эксперим. кривые интенсивности были исправлены на поляризацию и адсорбцию и приведены к электронным единицам. Профиль эксперим. кривых интенсивности сравнивался с формой кривых, рассчитанных теоретически (Franklin R. E., Acta crystallogr., 1950, **3**, 107). В результате исследо-

вания были получены следующие структурные характеристики: I $D = 0{,}31$; $d_{(002)} = 3{,}60$ А; $M_c = 4$; $L_c = 14{,}4$ А; $L_a = 10$ А; $L_a / L_c = 0{,}69$; II 0,30; 3,61; 11/3; 13,2; 13; 0,98; III 0,32; 3,61; 10/3; 12,0; 11; 0,92; IV 0,08; 3,48; 6; 20,9; 20; 0,96. Здесь D — коэфф., характеризующий кол-во неорганизованного материала, $d_{(002)}$ — межслоевое расстояние, M_c — кол-во слоев в параллельно слоевой группе, L_c — средняя толщина группы в направлении, перпендикулярном слоям, L_a — размер слоев. Для некоторых саж (II и III) лучшее совпадение эксперим. кривых интенсивности с теоретич. достигается при сочетании двух значений величины M. Б. Л.

3226. **Результаты рентгеновских исследований витамина B_{12}.** **Бринк, Ходжкин, Линдси, Пикуэрт, Робертсон, Уайт** (X-ray crystallographic evidence on the structure of vitamin B_{12}. Brink Clara, Hodgkin Dorothy Crowfoot, Lindsey June, Pickworth Jenny, Robertson John H., White John G.), Nature, 1954, **174**, № 4443, 1169—1171 (англ.)

Сообщаются некоторые результаты рентгеновских исследований витамина B_{12} (C_{61-64} $H_{86-92}N_{14}PCo$), хим. структура которого неизвестна. Исследованы 4 типа кристаллов: воздушно-сухие препараты, влажные, B_{12}-SeCN (CN в B_{12} замещен SeCN) и продукты распада, не содержащие нуклеотидной и пропаноламидной групп. Для всех кристаллов построены трехмерные ряды Фурье с использованием фаз, определенных по положению тяжелых атомов, найденных из проекции Паттерсона. Из распределения электронной плотности были выявлены положения группы CN и общие контуры нуклеотидной группы. Обнаружена большая плоская группа, сходная с порфириновым ядром, но отличающаяся от него тем, что 2 пятичленных цикла непосредственно связаны между собой, а 3 — через дополнительный атом. Эта группа была обнаружена также и в продуктах распада. Структура остальной части молекулы недостаточно четко выявлена. Н. А.

3227. **Иттриалит и абукумалит из пегматитов Сунсёяма деревни Иидзака, префектуры Фукусима.** **Омори, Хасэгава** (福島縣伊達郡飯坂村水晶山ペグマタイト產イツトリア石と阿武隈石. 大森啓一, 長谷川修三), 岩石礦物礦床學會誌), Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37**, № 1, 21—29 (япон.)

Установлены структуры иттриалита (I) и абукумалита (II). Приведены результаты хим. анализа, I имел ρ 4,560 и n (показатель преломления) 1,7604. Из порошкограмм I найдено: a 10,532 А. Кристаллич. структура I подобна структуре пирохлора, коппита и атопита. II имел ρ 4,567. Параметры решетки: a 9,58, c 6,81 А близки параметрам апатита: a 9,51, c 6,77. О. Г.

3228. **Обсуждение кристаллической структуры иттриалита.** **Уэда, Нисимура** (A consideration of the crystal structure of yttrialite. Ueda Tateo, Nishimura Shin'ichi), J. Geol. Soc. Japan, 1954, **60**, № 703, 131—137 (англ.; резюме япон.)

Установлен изоморфизм иттриалита $(Y, Th)_2Si_2O_7$ (I) с тортвейтитом $(Sc, Y)_2Si_2O_7$, структура которого была установлена ранее (Zachariasen W. H., Z. Kristallogr., 1930, **73**, 1). Обсуждаются результаты другой работы (см. реф. 3227), в которой авторы, исследуя структуру I, пришли к выводу, что I изоморфен минералам группы коппита. Э. Г.

3229. **Исследование аномального рефракционного эффекта в электронной дифракции. Часть 1. Дымы окисей магния и кадмия.** **Кувабара** (A study of anomalous refraction effect in electron diffraction. Part 1. Magnesium oxide and cadmium oxide smokes. Kuwabara Shigeya), J. Sci. Hiroshima Univ., 1953, **17**, № 1, 111—113 (англ.)

Дымы, образующиеся при сгорании металлич. Mg и Cd в воздухе, исследовались в электронном микроскопе, который мог одновременно применяться как электронограф высокой разрешающей силы. Частицы, образующие дымы, были ясно выраженной куб. формы, более правильные в случае MgO. При осаждении на коллодиевой подложке в виде толстого слоя частицы были беспорядочно ориентированы, а при тонких слоях преобладала ориентация с осью (001), перпендикулярной подложке. На электронограммах наблюдаются резко выраженные дублеты в отражениях типа (hhh), отражения ($h00$) резкие (часто с квартетными пятнами). Прочие отражения диффузные, однако при внимательном наблюдении в них можно было заметить расщепление линий; электронограммы частиц MgO более четкие, чем CdO. Ранее (Honjo G., Mihama K Acta crystallogr., 1951, **4**, 282) было указано, что подобное аномальное расщепление обусловлено рефракционным эффектом внешней куб. формы и так называемым эффектом двойной рефракции брэгговского отражения. Коэфф. Фурье V_{hkl} внутреннего потенциала кристаллов были вычислены на основе динамич. теории и сравнивались с непосредственно наблюденными. Удовлетворительное совпадение значений было получено для MgO, для CdO оно недостаточно; автор обусловливает последнее дефектами кристаллов CdO. С. Ф.

3230. **О затухающих волнах при диффракции электрона.** **Ёсиока** (電子線廻折における虚數ポテンシャルについて. 吉岡英), 物生論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 69, 118—136 (япон.; резюме англ.)

На основе рассмотрения второго приближения в проблеме столкновений Борна обсуждается метод введения мнимой части в коэфф. Фурье для периодич. потенциала кристаллов. Получены ф-лы, аналогичные для случая рентгеновских лучей (Morière S., Ann. Phys., 1939, **35**, 272, 297). Так как тензор C_{hg}, представляющий поправочный член в динамическом ур-нии диффракции, не постоянен вблизи брегговского угла, то результаты не могут быть заменены просто комплексным потенциалом. Различие затухания двух волн в случае брегговского отражения обусловливается в основном разностью значений $(C_{00} + C_{hh})/2$ для двух рассеивающих точек, значение C_{0h} менее существенно. М. П.

3231. **Электронографическое определение положения атомов водорода в кристаллах уротропина.** **Лобачев А. Н.**, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 10, 165—171 (русс.), 172—177 (франц.)

Проведено полное электронографич. определение кристаллич. структуры уротропина. $C_6H_{12}N_4$ куб. кристаллы: a 7,02 А, $n = 2$. Возможные ф. гр. T_d^3 и T_d^4. Однозначный выбор ф. гр. невозможен без знания положения атомов H. Эксперим. материалом исследования служили электронограммы порошка, причем при съемке во избежание испарения препарата, последний заключался между двумя целлулоидными пленками. Измерение интенсивностей отражений производилось с помощью микрофотометра и визуально. Координаты атомов определялись по проекции потенциала решетки на грань куба. Для определения знаков использовались данные прежних рентгеновских исследований (Брилль Р. и др., Успехи химии, 1940, 8, № 4, 419—456). Координаты атомов (в скобках данные Брилля и др.): C 0,228 (0,235); N 0,118 (0,120); H x 0,090 ± ± 0,01 (0,095 ± 0,01); y 0,328 ± 0,01 (0,335 ± 0,01).

Длина связи C—H 1,17 kX. Учитывая расположение атомов H в кристаллах $C_6H_{12}N_4$, автор приписывает последним симметрию $T_d^3 - I\,\bar{4}3\,m$. Т. Х.

3232. Образование ядер в азиде серебра: электронномикроскопическое и электронографическое исследования. Сокилл (Nucleation in silver azide: an investigation by electron microscopy and diffraction. Sawkill J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A229**, № 1176, 135—142 (англ.)

Для медленного разложения монокристаллов азида серебра на N и Ag использовался пучок в электронном микроскопе. Получавшиеся электроннооптич. изображения и диффракционные картины на различных стадиях разложения позволяли прослеживать процесс образования ядер. Как в первом, так и во втором случае обнаруживается возникновение двух форм кристаллов Ag: сильно ориентированных и имеющих совершенно беспорядочное расположение. Последние располагаются по границам монокристалла азида. Сильно ориентированное Ag существует в виде дискретных зерен величиной порядка $0{,}1 \times 0{,}1 \times 0{,}5\ \mu$, также расположенных вблизи поверхности кристалла азида. Зерна состоят из чистого Ag только в конце разложения, на стадиях более ранних не наблюдалось мелких частичек Ag, из которых они росли. Автор представляет себе зерно как область, в которую диффундируют атомы Ag для построения гранецентрированной решетки с сильно увеличенной константой (4,21 A). Во время разложения величина зерна заметно не меняется, но плотность возрастает вследствие увеличения содержания Ag. Приведены рисунки, показывающие, что кристаллы Ag принимают ориентировку кристаллов азида. Н. Ш.

3233. Диффракция нейтронов на металлическом эрбии. Кёлер Уоллан (Neutron diffraction by metallic erbium. Koehler W. C., Wollan E. O.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1177—1178 (англ.)

Нейтронографич. исследование магнитной структуры металлич. Er в температурных интервалах: от комнатной т-ры до 80° K; от 80 до 35° K и от 35 до 4,2° K. При комнатной т-ре установлена парамагнитная структура; магнитный момент атома Er обусловливается полным *L* и *S* участием одиннадцати 4 *f*-электронов. Когерентное ядерное рассеяние объясняется простой гексагональной плотной упаковкой атомов Er. На основании анализа интенсивности максимумов нейтронограммы [рентгенографически установлено отсутствие структурных изменений до 43° K (РЖХим, 1955, 20627)]; предполагается наличие двух магнитных превращений при 80 и 35° K. Наличие сверхструктурных отражений приводит авторов к предположению, что переходы при 80 и 35° K являются антиферромагнитными. Это подтверждается также наличием аномального хода начальной восприимчивости у Er в области ~80° K. При 4,2° K у металлич. Er определена ферромагнитная структура: магнитные моменты атомов ориентированы параллельно гексагональной оси. Магнитный момент атомов в этом состоянии составляет 7,2 магнетона Бора; предполагается наличие существенного орбитального взаимодействия. Р. О.

3234. К вопросу о форме кристаллов вольфрама. Решетников А. М., Сальников П. И., Царев Б. М., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 3, 414—415

Из анализа возможных теневых проекций и на основании электронномикроскопич. исследования устанавливается, что наиболее вероятной формой кристаллов W является ромбододекаэдр. У. А.

3235. Кристаллы щелочноземельных карбонатов для катодов с оксидным покрытием. I. Условия для приготовления и свойства осажденных карбонатов бария и стронция. II. Сорбированная вода в осажденных карбонатах бария и стронция. III. Термическое разложение карбонатов бария и стронция. Сато, Ямасита (酸化物陰極用アルカリ土類炭酸塩の結晶について. 第 1 報 Ba, Sr 炭酸塩の生成条件と結晶の性状. 第 2 報. Ba, Sr 炭酸塩中の水分 第 3 報. Ba,Sr 炭酸塩の熱分解. 佐藤洋一, 山下俊彦), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 5, 332—334, № 6, 389—391, № 7, 476—478 (япон.)

3236. О возможной связи между дисперсией расположения оптических индикатрисс и гомологией кристаллов. Михеев В. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84**, № 2, 170—174

Утверждается, вопреки высказанным ранее мнениям (РЖХим, 1955, 11164), возможность существования связи между элементами гомологии кристалла и дисперсией расположения эллипсоидов показателей преломления. На примере тетрагонального и моноклинного кристаллов показано, что никакого противоречия между гомологией формы кристалла и гомологией индикатриссы физ. свойств не существует. Сформулированы правила, касающиеся расположения эллипсоида (трехосного, эллипсоида вращения) относительно элементов гомологии кристалла. Н. Г.

3237. Характеристика формы кристаллов. Разумовский Н. К., Кристаллография, 1955, № 4, 159—161

Устанавливается четкое различие между терминами облик и габитус. Указывается, что термин габитус целесообразно употреблять только для идиоморфных кристаллов и характеризовать его названием наиболее развитой кристаллографич. простой формы. Понятие облик (относительное развитие кристалла по главным направлениям, совмещенным с тремя осями координат) следует относить также и к ксеноморфным кристаллам. Предлагается классификация типов обликов: изометрич. (по трем осям примерно одинаковое развитие), столбчатый (развитие по одному направлению явно преобладает, а по двум остальным примерно одинаково), пластинчатый (по одному направлению развитие замедленное), досковидный (по всем трем направлениям развитие разное). Приводятся числовые характеристики обликов и дается графич. изображение полей символов обликов. Приводится пример определения облика по сечению агрегатов кристаллич. зерен в изломе и в шлифах. Н. Г.

3238. Элементы совмещения. Нардов В. В., Кристаллография, 1955, 4, 155—158

Исследованы все способы соединения друг с другом одинаковых асимметричных частиц; обнаружен ряд закономерных систем таких частиц. Взаимное расположение частиц в этих системах описывается с помощью элементов совмещения (вспомогательных геометрич. образов, при помощи которых обнаруживается закономерная повторяемость одинаковых конечных, не налегающих друг на друга частиц бесконечной фигуры), частным случаем которых являются элементы симметрии. Приводятся примеры элементов совмещения (второго порядка): ломаная ось, ломаная косая ось, ломаная винтовая ось и т. д. Элементы совмещения могут складываться друг с другом и с элементами симметрии. Среди реальных кристаллов еще не найдены кристаллы, обладающие элементами совмещения. Указывается, что закономерность внутреннего строения кристалла, выражаемая элементами совмещения, должна отражаться свойствами граней кристалла (явления адсорбции, фигуры травления) и его формой. Н. Г.

3239. Графический метод определения межплоскостных расстояний. Терпстра (Graphical method for determining interplanar spacings. Terpst-

г а Р.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 1-2, 149—150 (англ.)

Ранее Блоссом (Bloss F. D. Amer. Mineralogist, 1952, **37**, 588) описана сетка, с помощью которой увеличивается точность и ускоряется расчет результатов, получаемых с помощью графич. метода Пикока (Peacock M. A., Z. Krystallogr., 1938, **100**, 93—103). В своей статье автор в развитие указанных работ предлагает шкалу-график, являющийся функцией $\sqrt{1+x^2}$, значительно ускоряющий определение межплоскостных расстояний. Для пользования этим графиком требуется построение обычно употребляемой в кристаллографии гномограммы, центр и длина радиуса которой находятся в соответствии с сеткой Блосса и приводимой функцией. Г. Г.

3240. Общие методы и результаты волновомеханической многоэлектронной теории кристаллических решеток. Ф о л ь ц (Allgemeine Methoden und Ergebnisse der wellenmechanischen Vielelektronentheorie in Kristallgittern. V o l z H.), Halbleiterprobleme, 1954, **1**, 2—22 (нем.; резюме англ.)

Рассмотрены общие положения волновомеханич. описания движения электронов в периодич. поле. Выведена волновая функция ансамбля электронов в периодич. решетке и даны приближенные решения, построенные на базе либо блоховских функций, либо функций отдельных электронов. На ряде примеров выяснена возможность применения этих приближений. Схематически рассмотрена система термов электронного ансамбля в твердых телах. Результаты теории применены, в частности, для описания ферромагнетизма. Дальнейшее развитие теории возможно при лучшем способе учета кулоновского взаимодействия электронов. И. Д.

3241. Приближенный метод расчета энергии кристаллической решетки. К а р а п е т ь я н ц М. Х., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 6, 1136—1152

Даны краткий обзор методов расчета энергии решетки U и сводка результатов вычисления U по этим методам для галогенидов, сульфидов, гидроокисей и гидридов элементов I и II групп периодич. системы. Для расчета U предложено пользоваться приближенным линейным ур-нием $U_{II} \approx AU_I + B$ (1), являющимся частным применением соотношения, ранее описанного автором (РЖХим, 1954, 19578). С помощью (1), в котором U_{II} и U_I — энергии решетки в рядах однотипных соединений, вычислены значения U для 248 в-в в том числе для 59 в-в, для которых значения теплот образования ΔH неизвестны. Для 189 соединений среднее расхождение между значениями U, вычисленными по (1) и найденными по ур-нию $U = \Sigma\Delta H_{\text{ионы}} - \Delta H_{\text{соед.}}$, меньше 1%. Обращено внимание на возможность пользоваться наряду с (1) и приближенным линейным ур-нием $U \approx a + b\Delta H$ (2), связывающим U с ΔH в ряду сходных соединений. Эта возможность иллюстрируется на примере галогенидов I группы. По найденным с помощью (2) значениям U вычислена теплота образования иона F^- (газ) $\Delta H_{F^-} \approx -68$ *ккал*. Рассмотрена связь между относительным наклоном прямых $U_{II} - U_I$ и радиусами r соответствующих ионов для галогенидов Li — Cs, Be — Ba и элементов III группы. Рекомендованы приближенные ур-ния. Для галогенидов Li — Cs: $(U_{MeX} - 100)/(U_{KX} - 100) \approx \approx 1{,}834 - 0{,}615\, r_{M^+}$ (3а) и $(U_{MeX} - 100)/U_{MeCl} - 100 \approx \approx 2{,}270 - 0{,}703\, r_{X^-}$ (3б) и для галогенидов Be — Ba: $U_{MeCl_2}/U_{CaX_2} \approx 1{,}332 - 0{,}33\, r_{Me^{2+}}$ (4а) и $U_{MeX_2}/U_{MeCl_2} \approx \approx 1{,}51 - 0{,}28\, r_{X^-}$ (4б). Средняя ошибка вычисления U по (3а) и (3б) 0,8 *ккал* (кроме LiF), по (4а) и (4б) — меньше 5 *ккал* (кроме BeF_2). М. К.

3242. Собственная энергия полярона и метод Блоха — Нордзика. С и н г в и, У д г а о н к а р (Polaron self-energy and Bloch-Nordsiek method. S i n g w i K. S., U d g a o n k a r B. M.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 1, 38—42 (англ.)

Задача о движении электрона проводимости, взаимодействующего с поляризационными колебаниями среды, решается приближенно в предположении, что импульс электрона **p** мало отличается от своего среднего значения $m\mathbf{v}$. Это означает малое рассеяние электрона при взаимодействии с фононом. После разложения до членов $\sim \mathbf{p} - m\mathbf{v}$ включительно и канонического преобразования общий гамильтониан системы распадается на сумму гамильтонианов невзаимодействующих подсистем: фононов и электрона. Последний содержит постоянный член ΔE, зависящий от средней скорости электрона v. В случае малых и больших скоростей ($mv^2/2 < h\omega$ и $mv^2/2 > h\omega$) проведено вычисление собственной энергии ΔE путем разложения по соответствующим отношениям. В пределе $\Delta E = -(2/\pi)(mv^2/2\hbar\omega)^{1/2}\alpha\hbar\omega$; $mv^2 \ll \hbar\omega$ $\Delta E \approx -(\pi/4)(2\hbar\omega/mv^2)^{1/2}\alpha\hbar\omega$; $mv^2 \gg \hbar\omega$, где ω — предельная частота поляризационных колебаний, $\alpha = (e^2/2\hbar)(2m/\hbar\omega)^{1/2}(1/n^2 - 1/\varepsilon)$, n — оптический показатель преломления, ε — диэлектрическая проницаемость. Для NaCl при $mv^2 \sim h\omega$ $\Delta E = -0{,}09$ *эв*, т. е. величина по модулю почти вдвое меньше найденной ранее (РЖФиз, 1954, 2697). Авторы относят это за счет нарушения критериев метода при малых скоростях, указывая, что при $mv^2 \gg h\omega$ метод Блоха — Нордзика должен давать лучшие результаты. Исправлена ошибка, допущенная одним из авторов (Singwi K. S., Phys. Rev., 1952, **87**, 1044) при вычислении методом Блоха—Нордзика энергии взаимодействия двух электронов, обусловленной обменом фононами. Эта энергия того же порядка, что и при использовании теории возмущений. К. Т.

3243. Разупорядочение твердых тел нейтронным облучением. С н а й д е р, Н ё й ф е л ь д (Disordering of solids by neutron radiation. S n y d e r W. S., N e u f e l d J a c o b), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1636—1646 (англ.)

Излагается общий метод определения числа вакансий (В) или междуузельных атомов (МА) в одноатомном твердом теле, подвергнутом нейтронному облучению. Предполагается, что соударяющиеся атомы находятся в таких энергетич. состояниях, для которых применима орбитальная картина. Следуя методу Бора, авторы отдельно рассматривают области сильной и умеренной экранировки, резерфордовское распределение и электронные столкновения. Число В или МА в зависимости от энергии первоначально выбитого атома дается решением некоторых интегральных ур-ний, которые различны для разных областей энергии. Установлено, что если скорость атома отдачи после столкновения с нейтроном меньше, чем $e^2/\hbar$ (область упругих столкновений), то приблизительно половина энергии атома уходит на образование В или МА. Если скорость такого атома выше $e^2/\hbar$ (область неупругих столкновений), то энергия, уходящая на образование В и МА, примерно постоянна для средних и тяжелых элементов. Получена простая ф-ла, дающая среднее число В или МА, образуемых при столкновении с нейтроном, обладающим энергией E, в одноатомном твердом теле, образованном средним или тяжелым элементом с атомным весом M и порядковым номером Z: $G(E) \approx (nE - \alpha)^2/4\alpha nE$ при $E \leqslant \gamma/n$; $G(E) \approx [(nE - \alpha)^2 - (1 - \overline{R})(nE - \alpha - \gamma)^2]/4\alpha nE$ при $E \geqslant \gamma/n$, где $\gamma = Me^4/2\hbar^2$; $n = 4M/(M+1)^2$; α — энергия связи атома в решетке; $\overline{R}$ — медленно меняющаяся функция Z. К. Т.

3244. Изучение дефектов кристаллической решетки методом измерения поглощения в герцовой области; связь с инфракрасными спектрами поглощения. Фрейман, Фрейман (Étude des défauts de réseau dans les solides a l'aide de l'absorption hertzienne; relation avec l'absorption infrarouge. Freymann Marie, m-me, Freymann René), J. phys. et radium, 1954, 15, № 3, 217—219 (франц.)

Доклад на конференции по молекулярной спектроскопии содержит как уже опубликованные (РЖХим, 1953, 249, 4317; 1955, 20622, 31118; РЖФиз, 1954, 5003), так и новые данные. На основании собственных исследований и литературных данных авторы заключают, что измерение температурного и частотного ходов релаксационных диэлектрических потерь и ИК-поглощения представляет собой независимые и дополняющие друг друга методы изучения примесных и собственных дефектов решетки. Первый метод позволяет определить величину энергии активации диффузии дефекта или энергию ионизации примесных центров (U) в ур-нии: $\nu_{\text{макс}} = A \exp(-U/RT)$, где $\nu_{\text{макс}}$ — частота, соответствующая максимуму релаксационных диэлектрических потерь при т-ре T. ИК-поглощение, обусловленное переходом электронов, позволяет непосредственно определить величину U из положения максимумов. Указано, что определения U обоими методами еще не были выполнены на одном и том же в-ве: для Si, Ge и B измерено поглощение в ИК-области, но не диэлектрические потери; для различных окислов определены диэлектрические потери (см. ссылку), но не ИК-поглощение. Предварительные опыты авторов по измерению поглощения ZnO в ИК-области дали обнадеживающие результаты, однако релаксационные потери в ZnO не были обнаружены. Последнее удалось осуществить Менвелю (РЖФиз, 1955, 10166) для B и Si после устранения проводимости, что, согласно авторам, является первым случаем установления связи между ИК-поглощением и диэлектрическими потерями и обнаружения релаксационных потерь в элементах металлоидного характера. А. Х.

3245. Диффузия кадмия, индия и олова в монокристаллах серебра. Томидзука, Слифкин (Diffusion of cadmium, indium, and tin in single crystals of silver. Tomizuka C. T., Slifkin L.), Phys. Rev., 1954, 96, № 3, 610—615 (англ.)

Измерены коэфф. диффузии (D) меченых Cd, In и Sn в монокристаллах чистого Ag (99,99%) в интервале 592—937°. Найдено $D_{\text{Cd}} = 0{,}44 \exp(-41700/RT)$, $D_{\text{In}} = 0{,}41 \exp(-40630/RT)$, $D_{\text{Sn}} = 0{,}25 \exp(-39300/RT)$. Для Cd, In, Sn и Sb (РЖХим, 1955, 39583) энергия активации диффузии в Ag описывается ф-лой: H (в *ккал/моль*) $= 42{,}8 - 1{,}13z$, где z — атомный номер диффундирующего элемента. Полученные значения H и частотного фактора сильно отличаются от более старых данных (Jost W., Diffusion in solids, liquids, gases, N. Y., 1952) и хорошо согласуются с теоретич. представлениями последних лет (Zener C., J. Appl. Phys., 1951, 22, 372; РЖХим, 1955, 39582). А. Х.

3246. О теплопроводности твердого гелия при больших плотностях. Уэбб, Уилкс (The thermal conductivity of solid helium at high densities. Webb F. J., Wilks J.), Philos. Mag., 1953, 44, № 353, 664—674 (англ.)

Прошлые измерения (Webb F. J. и др. Proc. Roy. Soc., 1952, A214, 546) теплопроводности λ твердого He распространены на область более высоких плотностей d путем использования давления до 1800 *ат*. Описана аппаратура для измерения λ в интервале d от 0,19 до 0,35 *г/см*³, соответствующих интервалу дебаевских характеристич. т-р θ 24—90°. При постоянной т-ре λ возрастает с ростом d во всем интервале d, так при 2° K λ возрастает в этом интервале в 300 раз. Сильная сжимаемость твердого He позволила измерить λ образцов с d, отличающимися почти в 2 раза. Приведены кривые температурной (1,3—4,2° K) зависимости λ для образцов твердого He с различными d. Для $d < 0{,}28$ *г/см*³ результаты совпадают с полученными в цитированной работе (средний свободный пробег является, в основном, функцией θ/T). При $d > 0{,}28$ *г/см*³ результаты плохо воспроизводимы, так как He кристаллизовался преимущественно в виде мелких кристаллов, а не хорошо образованных монокристаллов. Авторы считают, что эти результаты подтверждают теорию теплопроводности Пайерлса (Peierls R. E. Ann. Physik, Lpz., 1929, 3, 1055) и показывают, что основным параметром, определяющим λ диэлектрич. кристаллов, является θ. Сильно различающиеся значения λ диэлектрич. кристаллов авторы приписывают различиям в θ. Вывод подтвержден графиком $\lambda = f(T)$ для твердого He, кварца и сапфира: кривые близки по форме и располагаются в соответствии со значениями θ. А. Х.

3247. Замечания к теории фазовых превращений Гейслера, в частности, для случая сплавов индий-таллий. Басинский, Кристиан (Notes on Geisler's theory of phase transformations, with special reference to indium-thallium alloys. Basinski Z. S., Christian J. W.), Acta metallurgica, 1953, 1, № 6, 759—761 (англ.)

Анализ теории фазовых превращений Гейслера (РЖФиз, 1955, 21849), в которой предполагается, что мартенситное превращение сопровождается деформациями, а не вызывается ими. В основном рассмотрен случай сплавов In-Tl, который Гейслер использует в качестве примера. Основываясь на данных других исследователей и собственных наблюдениях, авторы считают неверным представления Гейслера о росте новой фазы в сплавах In-Tl. Соответствующим образом изменив теорию, ее можно согласовать с экспериментом, но тогда она теряет свою оригинальность и становится тождественной с механизмом двойных сдвигов. П. С.

3248. Исследование превращений порядок-беспорядок в двойных сплавах. IV. Исследование сплава Cu-Pt. Фурне (Étude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. IV. Étude de l'alliage Cu-Pt. Fournet G.), Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr., 1954, 77, № 4-6, 711—724 (франц.)

Теоретическое объяснение поведения сплава Cu-Pt, основанное на предположении о зависимости энергии смещения от расстояния между атомами $W(r) = W_{\text{CuCu}}(r) + W_{\text{PtPt}}(r) - 2W_{\text{CuPt}}(r)$ и учете взаимодействия между ближайшими соседями и атомами во второй координационной сфере. Наблюдается хорошее согласие с опытом для эффектов, обусловленных ближним и дальним порядком. Часть III. РЖХим, 1954, 39188. Б. Ф.

3249. Теплопроводность кристаллов и жидкостей. Мидзусима (Thermal conductivity of crystals and liquids. Mizushima Sanchi), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 4, 546—552 (англ.)

Получено выражение для теплопроводности K идеальных кристаллов в предположении, что нормальные соударения фононов происходят гораздо чаще, чем процессы переброса (Umklapp-процесс), а т-ра не слишком низка по сравнению с характеристической: $K \approx 0{,}1\, qa\,(U/V)/QT$, где q — скорость звука, a — постоянная решетки, U/V — энергия связи на единицу объема, T — абс. т-ра, Q — коэфф. порядка единицы, зависящий от кристаллич. структуры. Эта ф-ла хорошо согласуется с экспериментом для ионных кристаллов с решеткой типа NaCl и, кроме того, может быть при-

менена к жидкостям. Показано, что в последнем случае она почти идентична ф-ле, предложенной Бриджменом (Bridgman P. W., Rev. Mod. Phys., 1935, 7, 28).
Д. Б.

3250. **Упругие постоянные AgBr при 28°. Таннхаусер, Лосон** (Elastic constants of AgBr at 28°C. Tannhauser D. S., Lawson A. W.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 12, 2092 (англ.)

Импульсным ультразвуковым методом (Lazarus D., Phys. Rev., 1949, 76, 549) измерены скорости звука в AgBr при 28°. Пользуясь полученными данными и принимая плотность AgBr равной 6,473 *г/см*^{3}, авторы вычислили упругие постоянные AgBr (в единицах 10^{11} *дн см*$^{-2}$): ось в направлении [100] $C_{11} = 5{,}622 \pm 0{,}014$; $C_{44} = 0{,}729 \pm 0{,}006$; ось в направлении [110] $C_{11} = 5{,}62 \pm 0{,}03$; $C_{12} = 3{,}28 \pm 0{,}03$; $C_{44} = 0{,}727 \pm 0{,}005$. Изотермич. сжимаемость $X_T = 2{,}48 \cdot 10^{-12}$ *см*^{2} *дн*$^{-1}$. Отмечается значительное отклонение от соотношения Коши $C_{12} = C_{44}$.
Б. К.

3251. **Рентгеновская спектроскопия валентной зоны и зоны проводимости в хлористом калии. Парратт, Джоссем** (X-ray spectroscopy of valence and conduction bands of potassium chloride. Parratt L. G., Jossem E. L.), Physica, 1954, **20**, № 11, 1134—1137 (англ.)

Приводятся результаты исследования K_β-полос K и Cl в кристалле KCl, выполненные на двойном кристалл-спектрометре с большой разрешающей способностью ($\lambda/d\lambda = 11\,000$), и сопоставления этих результатов со спектрами поглощения K и Cl в KCl, полученными ранее (Trischka J. W., Phys. Rev., 1945, **67**, 318). Авторы считают, что K_{β_1}-линии K и Cl возникают в результате перехода электронов с рентгеновских экситонных уровней, расположенных ниже заполненной зоны, на K-уровни соответствующих атомов. Этим объясняется узость K_{β_1}-линий K и Cl (ширина линий с поправкой на разрешающую способность и ширину K-состояния равна 0,33 *эв* для Cl и 0,22 *эв* для K), а также наличие с их коротковолновой стороны слабых линий K_{β_x} (в Cl) и $K_{\beta''}$ (в K), обусловленных переходом электронов из заполненных зон $3p\,Cl^-$ и $3p\,K^+$. Резкие линии в K-спектрах поглощения K и Cl объясняются переходом K-электронов на экситонные уровни, расположенные ниже зоны проводимости, а непрерывное поглощение — переходом в зону проводимости. Ширина валентной $3p$-зоны кристалла KCl, вычисленная из эмиссионных и абсорбционных K-спектров с учетом данных по УФ-поглощению в KCl, оказалась равной 4,2 *эв*, что находится в хорошем согласии с теоретич. данными.
Р. Б.

3252. **О влиянии низкой температуры на спектр поглощения аддитивно окрашенного хлористого серебра. Сера Т. Я., Кирьякова М. П.**, Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, 5, 23—26

В связи с изучением природы центров окраски галоидного Ag (Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1951, 3) исследовано влияние т-ры на спектр поглощения аддитивно и фотохимически окрашенного AgCl в области 550—620 *мμ*. Слои AgCl толщиной $\sim 10^{-6}$ *см* получали возгонкой в вакууме (10^{-5} *мм* рт. ст.) на стеклянную пластинку. Половину слоя AgCl окрашивали аддитивно путем термич. распыления на него чистого Ag в вакууме. Фотохим. окраску создавали УФ-лучами лампы ПРК-4. Спектры измеряли дифференциальным методом, т. е. определяли поглощение окрашенной половины слоя относительно неокрашенной [кривые $I_H/I_0 = f(\lambda)$]. Кривая поглощения аддитивно и фотохимически окрашенного AgCl при —150° лежит выше кривой, полученной при комнатной т-ре. Однако различные участки кривой смещаются на различные расстояния, а в области 500—565 *мμ* наблюдается уменьшение поглощения. Авторы объясняют это различиями в конц-ии, структуре и в степени связи центров окраски с решеткой AgCl. Изменение коэфф. поглощения окрашенных кристаллов при понижении т-ры приписано изменению свойств центров окраски.
А. Х.

3253. **Разрушение центров фотохимической окраски в галоидном серебре действием света. Нестеровская Е. А.**, Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, 5, 45—55

Исследовано оптич. обесцвечивание фотохимически окрашенного галоидного Ag в тонких слоях мелкозернистой AgCl- и AgBr-эмульсии в области 400—780 *мμ*. Эмульсии слабо окрашивали нефильтрованным излучением Hg-лампы и обесцвечивали, освещая через фильтры [красный ($\lambda > 650$ *мμ*), зеленый (500—600 *мμ*) и синий (400—500 *мμ*)] или Hg-линией 436 *мμ*. Результаты представлены кривыми поглощения и выцветания (I_1/I_2, где I_1 и I_2 — интенсивности света, прошедшего через один и два раза засвеченный слой). После первой засветки спектр имеет тонкую структуру (Кириллов Е. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1948, **12**, 533; 1950, **14**, 525). Для процесса обесцвечивания под действием второй засветки установлены следующие закономерности: 1) центры тонкой структуры разрушаются светом из любой области видимого спектра, причем сильнее всего выцветают те максимумы поглощения, которые лежат в области пропускания фильтра, применяемого при вторичном освещении; 2) выцветание не ограничено областью пропускания фильтра или линией 436 *мμ*, а распространяется на соседние длины волн; 3) спектральное положение максимумов поглощения тонкой структуры и максимумов выцветания совпадает для обеих эмульсий. Это показывает, что поглощение света в центрах тонкой структуры ведет к их разрушению. Исходя из фотоэлектрич. активности этих центров (Зайдман Н. М., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 1791), автор считает, что их разрушение происходит в результате оптического перехода электрона в зону проводимости кристалла и потери устойчивости центра. Максимумы тонкой структуры можно разделить на 3 группы: 1-я группа в области 620—780 *мμ* полностью разрушается красным светом и тонкая структура в этой области полностью сглаживается; 2-я группа в области 500—620 *мμ* отличается устойчивостью центров и сохранением заметных следов тонкой структуры при освещении зеленым светом; 3-я группа в области 400—500 *мμ* характеризуется выцветанием, сопровождающимся усилением резкости тонкой структуры. Особенности поведения этих групп объясняются, исходя из существования в галоидном Ag колл. и атомарных центров.
Ч. М.

3254. **Люминесценция смешанных галоидосеребряных кристаллов. Голуб С. И.**, Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, 5, 27—43

На основании собственных исследований (Сб. физ.-матем фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1951, 3, 41, 55, 59) и литературных данных высказано предположение, что центрами люминесценции в галоидном Ag являются избыточные атомы Ag и что взбуждающий свет поглощается не основной решеткой, а атомами (или ионами) активатора — Ag. С целью проверки предложенного механизма исследована люминесценция смешанных монокристаллов галоидного Ag, выращенных по методу Киропулоса. В кристаллах AgCl — AgBr (1—80 мол.%), AgBr—AgCl (0,01—1 мол.%), AgCl—AgJ (0,1—10 мол.%) и AgBr — AgJ прибавление второго компонента к первому приводит к сдвигу полосы излучения в сторону длинных волн и к ее усложне-

нию — появлению от двух до трех максимумов. В случае Ag Cl — AgBr (40 мол.%) имеются максимумы при 493 и 518 $m\mu$ (максимумы чистых AgCl и AgBr лежат при 480 и 610 $m\mu$). Максимум при 518 $m\mu$ наряду с максимумом при 480 $m\mu$ наблюдается в кристаллах AgCl—$MnCl_2$; он разрушается при нагревании и приписан центрам свечения, состоящим из более крупных атомарных агрегатов Ag, чем центры, ответственные за максимум 480 $m\mu$. Автор считает, что эти результаты подтверждают его гипотезу о природе центров свечения и указывают на многообразие этих центров. Люминесценция кристаллов AgBr — AgJ (0,1—2 мол.%) затухает по гиперболическому закону $I = At^{-\alpha}$ (где $\alpha = 0,24$), характерному для кристаллофосфоров, активированных тяжелыми металлами — в данном случае, повидимому, атомами Ag. Выход люминесценции кристаллов AgBr — AgJ (1 мол.%) близок к единице. После сошлифовки поверхности кристалла выход уменьшается на 30%, что подтверждает существование повышенной конц-ии избыточных атомов Ag на поверхности (цитированная работа) Выход для AgCl при возбуждении в интервале 313—460 $m\mu$ не зависит от длины волны и для различных образцов колеблется от 0,4 до 0,9. Высокий выход подтверждает предположение о поглощении света атомами (или ионами) активатора. Ч. М.

3255. Локальные нарушения структуры в галоидном серебре. Фоменко А. С., Семенов В. В., Сб. Физ-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, **5**, 73—76

Исследованы спектральное распределение фотопроводимости AgCl и AgBr и влияние на него обработки сулемой, разрушающей поверхностные центры окраски. Опыты проводились на тонких ($6 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-3}$ *см*) плавленых монокристальных слоях, полученных между кварцевыми пластинками по методу Левитской А. М. и Королева А. М. (Ж. техн. физики, 1937, **7**, 760). Измерения производились в области 760—248 $m\mu$ через каждые 10 $m\mu$. Кривые фотопроводимости пересчитывались на поглощенную энергию. Спектральные кривые фотопроводимости AgBr и AgCl до обработки сулемой имеют сложную структуру и согласуются с найденными в другой работе (Кириллов Е. А., Фоменко А. С., Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1951, **3**, 7). Обработка сулемой приводит к заметному ослаблению максимумов в коротковолновой области и полному их исчезновению и сглаживанию кривой в длинноволновой области. Сделан вывод, что исчезновение максимумов обусловлено разрушением поверхностных центров фотохим. окраски. Это подтверждает правильность предположения Кириллова Е. А. и Фоменко А. С. (Изв. АН СССР, сер. физ., 1948, **12**, 533; Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1951, 3,7), что внутренний фотоэффект в значительной степени связан с центрами фотохим. окраски. Ч. М.

3256. Поглощение меди в видимой и инфракрасной области при 4,2° К. Бьонди (Optical and infrared absorption of copper at 4,2° K. Biondi Manfred A.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 534—535 (англ.)

Для проверки теории поглощения, учитывающей аномальный скин-эффект в металлах, измерена поглощательная способность *A* монокристаллической и поликристаллической Cu при 4,2° K в области 0,5—4,0 μ. Наблюдалось нарушение теплового равновесия двух металлич. блоков, помещенных в вакууме и соединенных тепловодами с гелиевой ванной. На одном из блоков укреплялся освещаемый образец, другой, зачерненный, принимал от последнего отраженную радиацию. Каждый блок имел обмотки термометра сопротивления и нагревательную. После выключения освещения в нагревательную обмотку каждого из блоков посылался ток, необходимый для восстановления достигнутых при освещении т-р. Значения мощности этих токов использовались для вычисления поглощения. Образцы отжигались ~1000° и электрополировались. Результаты измерений совпадают для обоих образцов. В области 2,1—4 μ $A = 0,0039$ и не зависит от λ, что указывает на диффузный характер отражения электронов от поверхности металла. При $\lambda \leqslant 0,55$ μ A резко возрастает благодаря прямым межзональным переходам внутри полосы проводимости. Результаты в области $\lambda > 2$ μ согласуются с представлением о дополнительном двухступенчатом процессе поглощения, при котором электрон проводимости, поглотив фотон, испускает фонон. М. Н.

3257. Температурная зависимость оптических свойств многодоменных монокристаллов $BaTiO_3$. Хориэ, Кавабе, Савада (Optical behaviours of multidomain single crystal of $BaTiO_3$ in dependence on temperature. Horie Tadao, Kawabe Kazuo, Sawada Shozo), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 5, 823—825 (англ.)

Исследованы оптич. свойства — видимый край поглощения (ВКП), пропускание *T* и истинный характеристич. край поглощения (ИХКП) — многодоменного монокристалла $BaTiO_3$ в интервале т-р от —120 до +150°, включающем все три точки фазового перехода (—70; 5; 120°). ВКП и *T* обладают ярко выраженной петлей гистерезиса при —70° (при 5 и 120° петли гистерезиса отсутствуют). Это объяснено тем, что при переходе кристалла $BaTiO_3$ из ромбич. формы в ромбоэдрическую при —70° образуется более тонкая доменная структура. ИХКП линейно смещается с ростом т-ры в сторону динных волн, причем температурный коэфф. смещения близок к значению для ионных кристаллов. В. С.

3258. Свойства кристаллов KCl, содержащих центры металлического таллия. Фотоэлектрический эффект. Роледер И., Бюл. Польск. АН, отд. 3, 1954, **2**, № 9, 447—450

Исследован внутренний фотоэффект в кристаллах KCl, содержащих центры металлич. Tl. В кристаллы KCl — TlCl, выращенные по методу Киропулоса, вводили избыток металлич. K путем нагревания в парах K при 550—600° и быстрого охлаждения до комнатной т-ры. При этом, по мнению автора, K восстанавливает ионы Tl^+ до атомов Tl. После удаления избытка K в вакуумной печи при 550—600° кристаллы имели однородную желто-коричневую окраску. По данным колориметрич. анализа они содержали $4 \cdot 10^{-3}$ или $1,7 \cdot 10^{-2}$ мол.% Tl. Фотопроводимость измеряли в вакууме (~10^{-5} *мм* рт. ст.) при освещении в области ~400—1000 $m\mu$. Линейная зависимость фототока от интенсивности освещения и напряженности электрич. поля, а также его безинерционное следование за освещением указывают на первичный характер фототока. Максимум кривой спектрального распределения фототока лежит при 550 ± 20 $m\mu$, что соответствует оптич. энергии активации 2,26 ± 0,08 *эв*. В присутствии избытка атомов K наблюдаются максимумы при ~820 и 510 $m\mu$. В пользу атомной, а не колл. природы центров Tl говорит значительное различие в положении максимумов внутреннего фотоэффекта (550 ± 20 $m\mu$) и внешнего фотоэффекта с поверхности Tl (240 $m\mu$) (по литературным данным для колл. Na в NaCl эти максимумы лежат соответственно при 365 и 310 $m\mu$). А. Х.

3259. Фототропия титанатов щелочноземельных металлов. Мак-Невин, Огл (The phototropy of the alkaline earth titanates. Mac Nevin William M., Ogle P. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3846—3848 (англ.)

Исследовано наличие фототропии (Ф) у чистых и содержащих примеси (0,02 — 0,5%) синтетич. $MgTiO_3$ (I),

$CaTiO_3$ (II) и $BaTiO_3$ (III). Образцы окрашивали УФ-лучами и наблюдали их самопроизвольное обесцвечивание в темноте при различных т-рах. У чистых II и III и у II и III, содержащих Ag^+, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Mg^{2+}, Zr^{4+} и Co^{2+}, Ф не наблюдается. Она появляется в присутствии следующих кол-в примесей (в %): Fe^{3+} 0,06 — 0,08, Zn^{2+} 0,02, Sb^{5+} 0,1, V^{5+} 0,1; при этом II окрашивается в фиолетовый, а III — в серый цвет. С увеличением конц-ии примесей эффект Ф усиливается. В области 400—700 *мμ* измерен коэфф. оптич. поглощения *k* II и III после 5-минутного облучения УФ-лучами; максимум *k* лежит при 550 *мμ*. Исследована зависимость *k* для II от времени облучения τ УФ-лучами: *k* возрастает с τ, достигая постоянного значения через 30 мин. Окрашенные II и III обесцвечиваются соответственно при 360—400° и 220—270°. При 25-кратном повторении цикла: окрашивание — обесцвечивание эффект Ф не изменяется. Влага и O_2 не влияют на Ф. I не обнаруживает Ф ни в чистом виде, ни с примесями, что приписано отличию кристаллич. структуры I от II и III: примесные ионы Fe^{3+} замещают Mg^{2+} или Ti^{4+} в решетке I без образования асимметричного поля; ионы Zn^{2+}, по размеру близкие ионам Mg^{2+} и Ti^{4+}, могут замещать эти ионы, не создавая напряжений в плотноупакованной структуре из ионов O^{2-}. Ионы с радиусом больше Ti^{4+} не могут встроиться даже в искаженную решетку и поэтому не вызывают Ф. Ионы с радиусом, близким, но не равным Ti^{4+}, создают искажения и вызывают Ф; валентность этих ионов должна отличаться от 4, чтобы был возможен переход электрона. А. Х.

3260. Некоторые синтетические флуоресцирующие минералы и алюмосиликатные фосфоры. Иимори, Иимори (Certain synthetic fluorescent mineralbodies and the aluminosilicate phosphors. Iimori Masami, Iimori Satoyasu), Кагаку кэнкюдзе хикоку, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, 29, № 5—6, 463—467, Abstrs ka gaku — kenkyu-jo hokoku, 1953, 23, № 1 (англ.)

Синтезированы некоторые флуоресцирующие минералы такого же хим. состава, как полевые шпаты, цеолиты, скаполиты и содалиты. Эффективными активаторами этих люминофоров служат Pb, Cu, Ti и $(UO_2)^+$. Приведены характеристики спектров излучения этих синтетич. алюмосиликатов, активированных свинцом. Ч. М.

3261. Влияние процентного содержания CdS на люминесценцию ZnS-CdS-Cu-люминофоров. Аксенова Э. Б., Кац М. Л., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, 40, 127—130

С помощью метода кривых термич. высвечивания исследовано влияние процентного содержания CdS на спектр акцепторных локальных уровней фосфоров ZnS-CdS-Cu, приготовленных в одинаковых условиях (т-ра прокаливания 1100°, конц-ия активатора 10^{-4} *г/г*). Кривые термич. высвечивания имеют резковыраженный пик при т-ре ~ —180° и практически одинаковы для фосфоров, содержащих от 5 до 45% CdS, однако сильно отличаются от кривых термич. высвечивания фосфора ZnS-Cu резким уменьшением относительной интенсивности второго, более высокотемпературного пика, который у ZnS-CdS-Cu едва намечается. Кривые затухания послесвечения люминофоров ZnS-CdS-Cu удовлетворительно описываются эмпирической ф-лой Левшина и Антонова-Романовского: $I = At^{-\alpha}$. П. Ф.

3262. Исследования влияния давления на люминесценцию твердых тел. I. Браун (Some investigations on the effect of pressure on the luminescence of solids. I. Braun E. A.), Bull. Res. Council Israel, 1954, 4, № 3, 219—221 (англ.)

Порошкообразные фосфоры ZnS-Ag и ZnS-Cu возбуждались УФ-лучами в камере с воздухом или O_2 при нормальном давлении и с O_2 при давл. 150 *кГ/см²*. Во всех случаях спектры излучения и интенсивность свечения *I* одинаковы. Одностороннее механич. давл. в 500 *кГ/см²* (во время возбуждения и наблюдения) уменьшает *I* на ~7%. Спец. опыты показали, что этот эффект в основном обусловлен изменением светорассеяния фосфора и что истинное уменьшение *I* вечения (спектр излучения не изменяется), повидимому, равно ~2%. Фотографич. рентгенопленку подвергали давлению до 4 000 *кГ/см²*. После снятия давления наблюдали флуоресценцию (краевое излучение) пленки при возбуждении λ 3600 A в жидком воздухе. *I* уменьшается с ростом давления, уменьшение равно 40% при 4 000 *кГ/см²*. Описанное в литературе сильное уменьшение *I* фосфоров автор объясняет разрушением кристаллов. По данным прошлой работы (Czech. J. Phys., 1952, 1, 171), кристаллы AgBr в фотоэмульсии при указанных давлениях испытывают пластич. деформацию без разрушения. Сделан вывод, что в активированных примесями фосфорах типа ZnS-Ag свечение происходит в изолированных центрах, слабо чувствительных к изменениям окружающей решетки. Краевое излучение обусловлено процессами, протекающими в основной решетке, и поэтому чувствительно к ее деформации. Ч. М.

3263. Исследования влияния давления на люминесценцию твердых тел. II. Браун, Барух (Some investigations on the effect of pressure on the luminescence of solids. II. Braun E. A., Barouch A.), Bull. Res. Council Israel, 1954, 4, № 3, 222—224 (англ.)

Исследовано влияние размалывания порошкообразных фосфоров ZnS-Cu (I), ZnS-Ag (II) и 80% ZnS, 20% CdS-Ag (III) на интенсивность свечения *I* и кривые термовысвечивания в интервале 160—500° K при возбуждении λ 3600 A. *I* размолотых фосфоров I, II и III равна соответственно 35, 10 и 20% от *I* исходных фосфоров. На кривых термовысвечивания появляются новые высокотемпературные пики, а некоторые основные пики смещаются. Первый эффект приписан либо появлению новых глубоких уровней захвата в результате размалывания, либо перераспределению уровней. Смещение пиков показывает, по мнению авторов, что процесс фосфоресценции в целом сильно зависит от поверхности фосфóра. Ч. М.

3264. Форма полос излучения твердых люминофоров. Влам (The shape of the emission bands of luminescent solids. Vlam C. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, 5, № 12, 443—446 (англ.)

Анализом кривых излучения люминофоров в координатах энергия—частота излучения показано, что простые кривые описываются кривой Гаусса, а более сложные представляют сумму нескольких кривых Гаусса. Из модели центральных сил выведено ур-ние для интенсивности свечения в функции частот, которая для низких т-р сводится к ф-ле Гаусса, а при более высоких т-рах удовлетворительно апроксимируется ею. Кривая эмиссии $CaWO_4$ вычислена, исходя из предположения, что центром свечения является ион WO_4^{2-} и важными являются только радиальные колебания ионов O^{2-}, окружающих ион W^{6+}. Наблюдается хорошее совпадение с опытными данными. Б. Г.

3265. Затухание длительной фосфоресценции окиси магния. Саксена, Пант (Decay of phosphorescence of long duration in magnesium oxide. Saksena B. D., Pant L. M.), Current Sci., 1954, 23, № 12, 393—394 (англ.)

MgO при катодном возбуждении имеет максимум свечения в области 4400—4550 A и слабый максимум ~5750 A. Послесвечение наблюдается преимущественно в синей части. Наиболее длительное послесвечение наблюдается у монокристаллов, прогретых в кислородно-газовом пламени в течение 3 мин. и в пламени бун-

зеновской горелки в течение 5 час. При продолжительном облучении электронами (20 час.) длительность послесвечения падает. Затухание фосфоресценции описывается бимолекулярной схемой. Б. Г.

3266. Окрашивание и люминесценция плавленого кварца, вызванные облучением рентгеновскими и γ-лучами, кинетика этих процессов и родственные явления. Дейнтон, Роуботтом (The kinetics of the coloration and luminescence of vitreous silica induced by irradiation with X- and γ-rays, with observations on related phenomena. Dainton F. S., Rowbottom J.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 377, 480—493 (англ.)

В спектре поглощения облученного плавленого кварца появляются 3 полосы при 220, 300 и 545 *мμ*. Полосы при 220 и 545 *мμ* образуются с равными скоростями и являются результатом одного общего процесса, полоса при 300 *мμ* растет значительно скорей. С другой стороны, опыты по оптич. обесцвечиванию окрашенного кварца показывают, что полоса при 220 *мμ* может быть избирательно создана и обесцвечена независимо от полосы при 545 *мμ* и что полосы при 220 и 300 *мμ* взаимно превращаются одна в другую при облучении светом с λ 220 и 300 *мμ*. Это явление аналогично известному превращению $F \rightleftarrows F'$-центры в KCl при —100°. Исходя из этого, а также из того, что в плавленом кварце, как и в простых кристаллах, наблюдается термич. обесцвечивание центров окраски, термолюминесценция и фотопроводимость, авторы заключают, что центры окраски связаны с основным стеклообразным в-вом, а не с примесями. Данные спектрального анализа подтверждают этот вывод. Образование всех 3 полос протекает как р-ция 1-го порядка. Это показывает, что для центров каждого типа в кварце имеется ограниченное число предшественников центров окраски или зарождающихся центров окраски. Между способностью окрашиваться, фосфоресценцией и флуоресценцией не наблюдается строгой корреляции. Приведены данные в пользу того, что активатором люминесценции в плавленом кварце служит примесный Pb. Фосфоресценция затухает по закону $It = \text{const}$. А. Х.

3267. Электронный резонанс в F-центрах. Корринга (Electron resonance in *F* centers. Korringa J.), Phys. Rev., 1954, 94, № 5, 1388—1389 (англ.)

Релаксация ориентации ядерных спинов, обусловливающая уширение линии резонансного парамагнитного поглощения *F*-центров в щелочногалоидных кристаллах, должна характеризоваться двумя временами. Взаимодействие электрона *F*-центра с 6 ближайшими ядрами, фигурирующее в теории Кипа, Киттела, Леви и Портиса (РЖХим, 1954, 42682) в виде $a\sigma \cdot \Sigma_{i=1}^{n} \mathbf{I}_i$, где σ и $\mathbf{I}_i$—спины электрона и ядер, таково, что абс. величина спина этих ядер $|\Sigma_i \mathbf{I}_i|$ должна сохраняться. Поэтому при внезапном прекращении облучения, насыщающего электронные спины, вначале получается изотропное распределение ориентаций величины $\Sigma_{i=1}^{6} \mathbf{I}_i$ при постоянном $|\Sigma \mathbf{I}_i|$. Процессы, приводящие к изменению $\Delta |\Sigma \mathbf{I}_i| = \pm 1$, обязанные взаимодействию электрона с более удаленными ядрами щел. металла или изменению константы взаимодействия $a \to a(1 + \delta_i)$, происходящему вследствие колебаний решетки, протекают с временем порядка секунд, а не микросекунд. Наличие второго времени релаксации может быть обнаружено, напр., по постепенному изменению формы полосы резонансного поглощения от $2I_{макс} + 1$ равноинтенсивных линий до кривой типа Гаусса после внезапного прекращения насыщающего спин излучения. (Измерение должно производиться при малой амплитуде радиации.) К. Т.

3268. Регулируемая проводимость монокристаллов CdS. Крёгер, Винк, Бомгард (Controlled conductivity in CdS single crystals. Kröger F. A., Vink H. J., Boomgaard J. van den), Z. phys. Chem., 1954, 203, № 1/2, 1—72 (англ.; резюме нем.)

Электрические свойства монокристаллов х. ч. CdS и CdS с примесями Ga, In, Sb, Cl или Ag сильно зависят от атмосферы, в которой производилась термич. обработка кристалла. Кристаллы, обработанные в окислительной атмосфере (напр., в парах серы), являются изоляторами или полупроводниками, обладающими фотопроводимостью; восстановительная атмосфера сообщает кристаллам квазиметаллич. электронную проводимость. Для CdS с примесями Ga или Cl число носителей в восстановленных кристаллах равно конц-ии примесных ионов в широком интервале составов атмосферы. Оптич. свойства (поглощение, флуоресценция) также зависят от атмосферы. Полосы поглощения в желтой части спектра наблюдаются только у окисленных кристаллов. На основе обобщения теории дефектов решетки Вагнера и Шоттки рассчитана зависимость конц-ии различных дефектов решетки, доноров, акцепторов и уровней прилипания от конц-ии и природы примесей и восстановительной способности атмосферы. Теоретич. расчеты для CdS удовлетворительно согласуются с экспериментом. А. Х.

3269. Смещение спектра поглощения закиси меди в зависимости от температуры. Никитин, Зискинд, Перни (Déplacement du spectre d'absorption de l'oxyde cuivreux en fonction de la température. Nikitine Serge, Sieskind Manuel, Perny Guy), C. r. Acad. sci., 1954, 238, № 20, 1987—1989 (франц.)

Экситонный спектр Cu_2O (РЖХим, 1955, 15836, 42489) смещается при изменении т-ры. В «желтой серии» линия $n = 2\nu_2(j)$ исследовалась вплоть до 250° К, в красной—предел серии $\nu_\infty(R)$ — вплоть до 273° К и выше. Зависимость частот от т-ры в обоих случаях хорошо передается параболой $\nu = \nu_0(1 - aT - bT^2)$. Так как в экситонном спектре $\nu_n = \nu_\infty - R'/n^2$ (R' — константа, n — целое число), то можно написать $\nu_n(j) = \nu_\infty(j)^\circ \times (1 - aT - bT^2) - \overline{R}'/n^2$ (*см*$^{-1}$), где $\nu_\infty(j)^\circ$ — значение, соответствующее 0° К. Авторы получили $\nu_n(j) = 17\,528\,(1 - 1{,}871 \cdot 10^{-5}\,T - 3{,}521 \cdot 10^{-7} T^2) - 800/n^2$ *см*$^{-1}$, $\nu_\infty(R) = 16\,510\,(1 - 2{,}695 \cdot 10^{-5} T - 3{,}689 \cdot 10^{-7} T^2)$ *см*$^{-1}$. Изменение частот с т-рой объясняется расширением электронных полос кристалла, вызванным тепловыми колебаниями. Можно написать для каждой серии $\nu_n = \nu_\infty - (R'/n^2) \pm k\nu_{ИК}$, где k — целое число, $\nu_{ИК}$ — ИК-частота кристалла. Авторы находят $\nu_{ИК}$ из соотношения между частотами зеленой и желтой серий: $\nu_\infty(V) - \nu_\infty(j) = 1056$ *см*$^{-1}$ $= \nu_{ИК}$; $\nu_\infty(j) - \nu_\infty(R) = 1030$ *см*$^{-1}$ $= \nu_{ИК}$. М. В.

3270. Исправление опечаток. К статье «Эффекты Крамера и Расселла на монокристаллах цинка». Грунберг, Райт (Errata. Grunberg L., Wright K. H. R.), Nature, 1953, 171, № 4360, 914 (англ.)

К РЖХим, 1955, 33940. В статье следует поменять местами подписи (а) и (в) под рисунком. А. Х.

3271. Поглощение пленок окиси бария в ультрафиолетовой области спектра. Окумура (Ultraviolet absorption in barium oxide films. Okumura Koji), Phys. Rev., 1954, 96, № 6, 1704—1705 (англ.)

Измерено оптическое поглощение термически активированных пленок BaO, полученных испарением в вакууме, в области 2100—3500 А. Результаты измерения в вакууме ($<10^{-5}$ *мм* рт. ст.) близки к получен-

ным ранее (Sproull R. L., Tyler W. W., Semiconducting materials, L., 1951). Наблюдаются две полосы поглощения: первая начинается при 3,95 *эв*, вторая — при 4,95 *эв*. Точные измерения обнаруживают в первой полосе максимумы при 4,1 и 4,4 *эв*. Первый максимум совпадает с максимумом фотопроводимости (цитированная работа). В результате дезактивации пленок BaO сухим O_2 ($\sim$10 *мм* рт. ст., 25°), ведущей к превращению BaO из *n*- в *p*-тип, максимумы 4,1 и 4,4 *эв* и первая полоса исчезают, а начало второй полосы остается в том же положении. Автор считает, что экситонное поглощение не зависит от присутствия O_2, и приписывает максимумы первой полосы электронным переходам на уровни донора, а не экситонам (см. ссылку). Ч. М.

3272. Оптические свойства сульфида кадмия в стекле. К у в а б а р а (Optical properties of cadmium sulfide in glass. K u w a b a r a G o r o), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 6, 992—996 (англ.)

Исследованы оптич. поглощение и люминесценция четырех образцов (I—IV) известково-натриевого силикатного стекла, содержащего CdS. I получали быстрым охлаждением расплавленного стекла, II, III и IV — путем все более продолжительного нагревания I при т-ре $>$500—600° С и последующего медленного охлаждения. Свойства I не отличаются от свойств чистого стекла — он не поглощает в видимой области и не люминесцирует. Для II, III и IV положения длинноволнового края поглощения, максимумов полосы возбуждения и полосы излучения соответственно равны (в *эв*): II 2,85; 2,86; 1,86; III 2,66; 2,75; 1,71; IV 2,53; 2,61; 1,60. Для всех образцов форма края полосы поглощения и его зависимость от т-ры одинаковы и близки к таковым для монокристалла CdS. В интервале между 290 и 90° К край поглощения смещается на $-2{,}7\cdot10^{-4}$ *эв* на 1° К. Образцы II—IV довольно ярко, но значительно слабей, чем обычные люминофоры, флуоресцируют при возбуждении линией 365 *мμ*. Спектры излучения представляют собой широкие колоколообразные полосы, высота которых уменьшается от образца II к IV: тонкая структура отсутствует. Яркость свечения строго пропорциональна интенсивности возбуждения в интервале интенсивностей 100 : 1. Яркость свечения уменьшается с ростом т ры и в интервале от —190 до 200° С описывается ур-нием $I = I_0/[1 + b_1 \exp(-E_1/kT) + b_2 \exp(-E_2/kT)]$. И н т е р п р е т а ц и я р е з у л ь т а т о в. В образце I CdS растворен в виде изолированных ионов Cd^{2+} и S^{2-}. В результате отжига в образцах II — IV образуются мельчайшие кристаллы CdS (эффект Тиндаля отсутствует), размер которых возрастает с длительностью отжига. Длинноволновое смещение края поглощения при переходе от II к IV обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны и приближением ее к ширине для крупного кристалла. Пропорциональность между смещением максимума свечения и края поглощения показывает, что расстояние между основным и возбужденным уровнем центров свечения изменяется пропорционально ширине запрещенной зоны. Изменение оптич. свойств с размером кристаллов вообще приписано уменьшению параметра решетки с уменьшением размеров кристаллов и его приближению к нормальному параметру в результате длительного отжига. Положение спектров возбуждения показывает, что возбуждающий свет поглощается основной решеткой. А. Х.

3273. Дрейфовая подвижность в полупроводниках. II. Кремний. П р и н с (Drift mobilities in semiconductors. II. Silicon. P r i n c e M. B.), Phys. Rev., 1954, 93, № 6, 1204—1206 (англ.)

Измерена дрейфовая подвижность μ дырок и электронов в монокристаллах Si в зависимости от конц-ии примесных центров и т-ры в интервале 150—300° К. Сопротивление ρ образцов лежало в пределах 0,3 — — 30 *ом см* при 300° К. Для образцов с $\rho > 10$ *ом см* величины μ при 300° К соответственно равны: μ дырок в Si *n*-типа $\mu_p = 500 \pm 50$ *см²/в сек*, μ электронов в Si *p*-типа $\mu_n = 1200 \pm 100$ *см²/в сек*. Температурная зависимость подчиняется закону $\mu_n = 5{,}5\cdot10^6 T^{-1,5}$; $\mu_p = 2{,}4 \times \times 10^8 T^{-2,3}$. Часть I см. РЖХим, 1954, 47775. Ф. П.

3274. Экспериментальные доказательства существования зонной структуры германия и кремния. К и т т е л ь (Experimental evidence on the band structure of germanium and silicon. K i t t e l C.), Physica, 1954, 20, № 11, 829—833 (англ.)

Анализ результатов эксперим. исследований зонной структуры полупроводников, особенно Ge и Si. Наиболее однозначны результаты для *n*-Ge, где измерения циклотронного резонанса (ЦР) и магнитосопротивления (М) показывают, что поверхности энергии у нижнего края полосы проводимости являются вытянутыми сфероидами, ориентированными в К-пространстве вдоль направления [111]. Эти сфероиды сильно анизотропны (отношение масс 15 : 1). В *p*-Ge две изотропные линии в ЦР указывают на то, что край полосы проводимости находится в центре зоны Бриллюэна; мультиплетность резонансного спектра объясняется спин-орбитальным расщеплением. Повидимому, эта модель качественно объясняет особенности ИК-поглощения *p*-Ge, но с ее помощью трудно объяснить эксперименты по переносу частиц. Из М и ЦР найдено, что поверхности энергии в n-Si являются вытянутыми сфероидами, направленными вдоль оси [100], тогда как структура *p*-Si подобна структуре *p*-Ge. В. К.

3275. Фотопроводящие слои из теллурида свинца. Х е н ц и н с к а я Г., С о с н о в с к и й Л., Бюл. Польск. АН, Отд. III, 1954, 2, № 8, 389—390

Получены микрокристаллич. слои PbTe, обладающие высокой чувствительностью к ИК-лучам при т-ре жидкого воздуха. Исходным материалом служил PbTe, содержащий $\sim 3\%$ избыточного Pb и полученный в вакууме из чистых Pb и Te. Слои получали испарением PbTe в вакууме (10^{-6} *мм* рт. ст.). До активации кислородом слои нефоточувствительны и обладают высокой *n*-проводимостью (~ 10 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$), которая почти постоянна в интервале 90—300° К. В результате обработки в O_2 с давл. $\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст. при 20° С появляется высокая фоточувствительность, проводимость изменяется из *n*-типа в *p*-тип и ее температурный коэфф. резко возрастает. Длинноволновая граница спектральной чувствительности лежит при $\sim 4{,}75\,\mu$. При 20° С чувствительность ничтожна. Достоинством слоев PbTe является постоянство на открытом воздухе ($>$ 12 месяцев). Ч. М.

3276. Электропроводность титанатов щелочноземельных металлов. П и г о н ь (Przewodnictwo elektryczne tytanianów ziem alkalicznych. P i g o ń K r z y s z t o f), Roczn. chem., 1954, 28, № 4, 611—628 (польск.; резюме англ.)

Исследована температурная зависимость проводимости σ поликристаллич. образцов $MgTiO_3$, $CaTiO_3$ $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$, полученных из хим. или спектрально чистых материалов. Отклонений от закона Ома не обнаружено. Значения σ на постоянном и переменном токах хорошо согласуются между собой, что указывает на отсутствие межкристаллич. барьеров. Зависимость $\lg\sigma = f(1/T)$ выражается прямой с одним ($CaTiO_3$, $BaTiO_3$) или двумя ($MgTiO_3$, $SrTiO_3$) изломами. При т-ре $<$ 200° наблюдается примесная проводимость (*n*-типа для $BaTiO_3$) и отклонения от линейной зависимости. При т-ре $>$ 200° наблюдается собственная проводимость с энергией активации 2,02 $\pm$ 0,04 *эв* (для $BaTiO_3$), хорошо воспроизводимой для различных образцов, слабо зависящей от

природы катиона и совпадающей с оптич. энергией активации (2,0 *эв*). Предложена схема энергетич. уровней, в которой зона проводимости образована уровнями ионов Ti^{3+}, а заполненная зона — уровнями O^{2-}. Коэфф. термо-э. д. с. $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ в интервале 400—950° равен ~1 *мв/град*, слегка падает с ростом т-ры и имеет положительный знак. Для $MgTiO_3$ коэфф. термо-э. д. с. равен 0,1 *мв/град*, положителен ниже 700° и отрицателен выше 700°. Ч. М.

3277. **Изучение электропроводности различных сплавов висмута. Кирьяшкина З. И., Шаталова О. К.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, 36, 29—33

В интервале от —21 до +269° измерена температурная зависимость уд. сопротивления ρ монокристаллов чистого Bi (99,98%) и Bi с примесью 0,81 и 3,1 ат.% Pb или 0,55 ат.% Sn. Для чистого Bi ρ линейно увеличивается с т-рой до ~120°, а при более высоких т-рах линейная зависимость сменяется криволинейной. Величина ρ зависит от угла α между направлением тока и главной осью кристалла: при 20° $\rho_{\alpha=65^\circ} = 113{,}5\cdot10^{-6}$ *ом см*, $\rho_{\alpha=10^\circ} = 132{,}8\cdot10^{-6}$ *ом см*, $\rho_{\alpha=4^\circ} = 139{,}7\cdot10^{-6}$ *ом см*. Кривые $\rho = f(T)$ для различных α параллельны между собой. Примесь Pb увеличивает ρ в 2—3 раза. Кривая $\rho = f(T)$ для Bi — Pb состоит из 4 областей: от —21 до +70—90° ρ уменьшается, от 70—90 до 150° ρ постоянно или слабо изменяется, от 150—160 до 255° ρ растет и выше 250° резко снижается. ρ зависит от α. Примесь Sn увеличивает ρ в 2—4 раза, ход кривой $\rho = f(T)$ такой же, как у Bi — Pb. Ч. М.

3278. **Электропроводность и термоэлектродвижущая сила серого олова. Камаджиев** (Kamadžiev Petko R.), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 1, 60—63 (резюме англ.); Českosl. časop. fys., 1954, 4, № 4, 424—426 (чеш.)

Измерены электропроводность σ и термо-э.д.с. E_T α-Sn в интервале ~80—300°K. Образцы порошкообразного α-Sn прессовались под действием собственного давления, создаваемого в результате увеличения объема при переходе из β-Sn в α-Sn (Блум А. И., Горюнова Н. А., Докл. АН СССР, 1950, 75, 367). У образцов чистого α-Sn с отрицательной дифференциальной E_T (термоэлемент Cu—α-Sn—Cu), т. е. с проводимостью *n*-типа σ увеличивается с т-рой во всем исследованном интервале т-р. В области собственной проводимости при т-рах > —100°C энергия активации равна 0,06 *эв*. При последовательных сериях измерений одного и того же образца, который в промежутке (30—50 час.) между измерениями находится при т-ре 2—3°C, прямые $\lg\sigma = f(1/T)$ испытывают параллельное смещение. Во всех случаях величина σ лежит в пределах ~50—400 $ом^{-1}см^{-1}$. α-Sn, смешанное с 0,1 вес. % Al, имеет проводимость *p*-типа, которая уменьшается с ростом т-ры при одновременном росте E_T, что приписано вырождению электронного газа. E_T чистого α-Sn имеет максимум между —65 и —80°C. Ч. М.

3279. **Электрические и оптические свойства селенида индия. Деймон, Редингтон** (Electrical and optical properties of indium selenide. Damon R. W., Redington R. W.), Phys. Rev., 1954, 96, № 6, 1498—1500 (англ.)

Образцы InSe получали взаимодействием стехиометрич. кол-в In и Se высокой чистоты в вакууме. Один образец получен из 99,999%-ного Se и очищенного зонной плавкой In; продукт р-ции InSe также очищали зонной плавкой в H_2. Т. пл. 660°. Монокристаллы выращивали в печи Стокбаргера. Они обладают листоватой текстурой и принадлежат к тригональной сингонии. Показатель преломления в исследованном интервале длин волн 0,3—1,1μ равен ~3. Кривая спектрального поглощения не имеет четкой длинноволновой границы и совпадает для неочищ. и очищ. зонной плавкой кристалла. Авторы объясняют это нестехиометрич составом образцов. Фотоэлектрич. чувствительность максимальна в видимой области и близка к чувствительности серого Se. В области собственной проводимости термич. энергия активации равна ~1 *эв*, в низкотемпературной области она колеблется для различных образцов от 0,2 до 0,4 *эв*. Знак носителей тока определить не удалось. Ч. М.

3280. **Электрические свойства интерметаллических соединений Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn и Mg_2Pb. Буш, Винклер** (Elektrische Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn und Mg_2Pb. Busch G., Winkler U.), Physica, 1954, 20, № 11, 1067—1072 (нем.)

Исследованы электрич. свойства интерметаллич. соединений Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn и Mg_2Pb, полученных сплавлением спектрально чистых компонентов в ВЧ-печи в сухом Ar. Путем измерений электропроводности и постоянной Холла получены следующие данные: 1) ширина запрещенной зоны ΔE (в *эв*): Mg_2Si 0,77; Mg_2Ge 0,74; Mg_2Sn 0,36; 2) коэфф. *a* в ф-ле зависимости ΔE от т-ры $\Delta E_T = \Delta E - aT$: Mg_2Ge $8{,}94\cdot10^{-4}$ *эв град*$^{-1}$; Mg_2Sn $3{,}82\cdot10^{-4}$ *эв град*$^{-1}$; 3) отношение подвижности электронов к подвижности дырок: Mg_2Ge 5; Mg_2Sn 1,4. Е. З.

3281. **Электрические свойства антимонида индия. II. Маделунг, Вейсс** (Die elektrischen Eigenschaften von Indiumantimonid II. Madelung O., Weiss H.), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 6, 527—534 (нем.)

Измерены уд. проводимость и постоянная Холла полупроводника InSb в интервале от —220 до +470°. InSb начинает вырождаться уже при низких т-рах: собственная проводимость при ~200°K, а проводимость InSb *n*-типа — почти при любой т-ре. Ширина запрещенной зоны описывается ф-лой: $\Delta E = 0{,}27 - 3\cdot10^{-4}\,T$ (*эв*). Подвижность электронов равна ~$65\,000\,(T/300)^{-1{,}66}$ $см^2 в^{-1} сек^{-1}$. Подвижность дырок значительно ниже, чем подвижность электронов: при не слишком низких т-рах она по крайней мере на два порядка ниже последней. Температурный коэфф. подвижности дырок больше температурного коэфф. подвижности электронов. Эффективные массы зависят от т-ры. Как m_n/m_p, так и $m_n m_p/m^2$ меньше единицы. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 28393. А. Х.

3282. **Некоторые проблемы диффузии неосновных носителей в полупроводниках. Висванатхан, Батти** (Some problems in the diffusion of minority carriers in a semiconductor. Visvanathan S., Battey J. F.), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 1, 99—102 (англ.)

В работе предложен математич. расчет ур-ния диффузии неосновных носителей в полупроводниках, построенный на аналогии с ур-ниями теплопередачи. Граничные условия задаются приравниванием диффузионного тока, протекающего по поверхности, к степени поверхностной рекомбинации. Решение найдено в виде суммы решений для точечного и линейного источников вводимых носителей; анализируются границы обоснованности такого упрощения. Подобный расчет применим, если образец ограничен двумя бесконечными плоскостями и скорость поверхностной рекомбинации мала. Для точечного источника неосновных носителей решение доведено до численного интеграла, выражающего плотность носителей на поверхности образца как функцию расстояния от источника. Приводится рачет для конкретного случая диффузий дырок в полупроводнике *n*-типа с протравленной поверхностью

и оценивается погрешность, вносимая поверхностной рекомбинацией дырок. Ф. П.

3283. **Возможный механизм движения границы сегнетоэлектрического домена. Накамура** (Possible mechanism of ferroelectric domain boundary movement. Nakamura Terutaro), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 3, 425—426 (англ.)

Так как вычисления (Takagi Y., International Conference on Theoretical Physics, Kyoto, Japan, Sept., 1953) дают примерно равные значения энергии для сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического расположения диполей в кристалле $BaTiO_3$, то можно предполагать, что толщина стенки между доменами с антипараллельным расположением диполей крайне мала (около 1—2 атомных слоев). Предлагается возможный механизм движения стенки домена под действием слабого поля. Если в кристалле в месте расположения стенки домена существует винтовая дислокация, то поверхность стенки не является плоской, а представляет собой поверхность спирали со ступенькой в том месте, где спираль встречается со стенкой соседнего домена. Под действием весьма слабого поля ступенька вращается относительно оси дислокации, и при повороте ее на 360° стенка домена сдвигается на одно межатомное расстояние. Описанный механизм не применим к движению стенки, разделяющей домены, с взаимно перпендикулярным расположением диполей, однако, так как ее толщина может быть порядка десятка атомных слоев, то под действием сравнительно слабых полей происходит обычное смещение стенки. Е. М.

3284. **Влияние примесей в карбонатах щелочноземельных металлов на электронную эмиссию оксидного катода. Сато, Ямамото** (アルカリ土類炭酸塩中の不純物のエミッションに及ぼす影響. 佐藤祇沈, 山本弘), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1954, 9, № 12, 1191—1195 (япон.; резюме англ.)

Наиболее сильное влияние на эмиссию оксидного катода оказывают примеси, содержащиеся в карбонатах щелочноземельных металлов, если последние осаждаются из нитрата растворимым карбонатом. Если тройной карбонат $(Ba, Sr, Ca)CO_3$ осаждается из водн. р-ра нитрата карбонатом Na, то основными примесями являются Na^+, NO_3^- и Cl^-. Влияние этих примесей изучено количественно. Даже после многократных промывок в осадке остаются заметные кол-ва Na^+ и NO_3^-. Эти примеси находятся на поверхности и в объеме кристаллов карбоната. Первые легко удаляются промывкой, вторые не могут быть полностью удалены ни промывкой, ни электродиализом, ни прогревом на воздухе при 550°. После этих операций остается ~0,47% примесей. Примеси в кол-вах 0,47—0,84% не влияют на эмиссию (Ba, Sr, Ca)O-катода. Ч. М.

3285. **Электронное спиновое резонансное поглощение в металлах. I. Экспериментальная часть. Фехер, Кип** (Electron spinresonance absorption in metals. I. Experimental. Feher George, Kip A. F.), Phys. Rev., 1955, 98, № 2, 337—348 (англ.)

Измерено парамагнитное резонансное поглощение (ПРП) в Li, Na, K, Be, Mg, Al, Pd, W на частотах 300 и 900 *Мгц* в интервале т-р 4—296°K. Эффект установлен в Li, Na, Be; в K ощутимый эффект обнаружен только на частоте 300 *Мгц* и 4°K. Изучена форма линий ПРП. Получено удовлетворительное согласие эксперим. результатов с теорией (см. реф. 3286) в области нормального и аномального скин-эффекта. Проверка теории проведена для типичных случаев, возникающих в условиях различных соотношений между временами диффузии электронов через скин-слой и временами релаксации. Смещения g-факторов от значения фактора свободного электрона (Δg) равны для Li $\leqslant 10^{-4}$, Na — $(8 \pm 2)\cdot 10^{-4}$, Be $(9 \pm 1)\cdot 10^{-4}$. Измерено время релаксации T; у Li и Be T не меняется с т-рой, но сильно зависит от кол-ва примесей. У Na T обратно пропорционально т-ре. Из отсутствия эффекта ПРП у Mg, Al, Pd, W делается вывод, что при комнатной т-ре у этих металлов $T < 5\cdot 10^{-10}$ сек. С. А.

3286. **Электронное спиновое резонансное поглощение в металлах. II. Теория электронной диффузии и скин-эффекта. Дайсон** (Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect. Dyson Freeman J.), Phys. Rev., 1955, 98, № 2, 349—359 (англ.)

Развита теория парамагнитного резонансного поглощения в металлах, учитывающая диффузию электронов проводимости внутри скин-слоя. В основу теории положена упрощенная модель, в которой предполагается, что электроны диффундируют подобно свободным частицам. Детальные расчеты проведены для случая плоской металлич. пластины. Найдено, что диффузия электронов не оказывает заметного влияния на ширину линии магнитного резонанса, но сильно изменяет форму линии. Для случая, когда образец имеет большую толщину, а линия поглощения узка, расчеты проведены для классич. и для аномального скин-эффекта. С. А.

3287. **Тепловые изменения, сопровождающие процессы намагничивания ферритов. Бейтс, Шерри** (The heat changes accompanying magnetization processes in ferrites. Bates L. F., Sherry N. P. R.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 5, 304—309 (англ.)

Измерены тепловые изменения, сопровождающие процесс ступенчатого намагничивания, для ряда никель-цинковых ферритов. В основном, тепловые изменения связаны с зависимостью намагниченности (в домене) от поля. В ферритах обнаружен аномальный термомагнитный эффект в области слабых полей, наблюдаемый также и у металлов. Причина этого явления не ясна. Е. М.

3288. **Классическая теория температурной зависимости энергии магнитной анизотропии. Зинер** (Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy. Zener C.), Phys. Rev., 1954, 96, № 5, 1335—1337 (англ.)

С целью выяснения причин температурной зависимости магнитной энергии анизотропии ферромагнитного кристалла высказаны 2 предположения: 1) влияние т-ры на кристалл состоит только в создании локальных флюктуаций в направлении вектора намагниченности I, локальная величина которого не зависит от т-ры; 2) отклонение локального вектора I′ от направления макроскопич. вектора I является суммарным эффектом большого кол-ва очень малых отклонений, имеющих произвольные направления. При этих предположениях проведено усреднение величины локальной энергии анизотропии $E = \Sigma_n E_n S_n (\alpha_1\alpha_2\alpha_3)$ (1) по отношению к функции распределения углов θ между направлениями локальной и макроскопич. намагниченностей (S_n — поверхностная гармоника n-го порядка, имеющая симметрию соответствующего кристалла, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ — направляющие косинусы локального вектора I по отношению к кристаллографич. осям, E_n — энергетич. константы). В результате усреднения получено соотношение, подобное (1), но $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ представляют в нем уже макроскопич. вектор I, а коэфф. $E_n(T)$ и $E_n(0)$ связаны соотношением: $E_n(T)/E_n(0) = \{I_S(T)/I_S(0)\}^{n(n+1)/2}$, где I_S — намагниченность насыщения. Для куб. кристалла первые два члена соотношения (1) ($n = 4$, $n = 6$) имеют показатели степени соответственно 10 и 21. Установлено, что в случае Fe имеет место согласие теоретич. и эксперим. данных [Bozorth R. M., Ferromagnetism,

1951; Potter H. H., Proc. Roy. Soc. (London), 1934]. В случае же Ni энергия анизотропии падает с увеличением т-ры значительно быстрее, чем предсказывает теория. Н. П.

3289. **Изучение роста кристаллов при помощи электронного микроскопа. IV. Образование зародышей и рост кристаллов *н*-пропилового эфира *н*-пентаконтановой кислоты. Андерсон, Досон** (The study of crystal growth with the electron microscope. IV. The nucleation and growth of *n*-propyl *n*-pentacontanoate. Anderson N. G., Dawson I. M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1175, 539—548 (англ.)

Изучен процесс кристаллизации *н*-пропилового эфира *н*-пентаконтановой к-ты (I), начиная с момента образования зародышей. Кристаллы получались из р-ра I в петр. эфире. Показано, что рост начинается из двумерных зародышей, представляющих собой мономолекулярные пленки площадью от 0,25 до 20μ^2. По краям этих зародышей образуются винтовые дислокации. Высота ступенек роста, подтененных сплавом Ni-Pd, равна 75 ± 12А, что соответствует длине одной молекулы (70А). Рост спиралей происходит в направлении центра кристаллич. грани. Установлено, что у соединений с длинной цепочкой дислокации возникают не только за счет примесей, но и за счет внутренних деформаций решетки. Из всех изучавшихся соединений лишь у I обнаружено винтовое скольжение. Высказывается предположение, что последнее происходит не в результате деформации готового кристалла, а в стадии зародыша, как результат разрыва двумерного зародыша. В этой же стадии, до появления винтовых дислокаций, часто происходит двойникование. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 15890. С. Я.

3290. **Необратимый рост кристаллов — физико-химические факторы, влияющие на изменение микрокристаллов гидроокиси никеля. Баньо, Лонге-Эскар** (Croissance cristalline irreversible — facteurs physico-chimiques intervenant dans l'évolution des microcristaux d'hydroxyde de nickel. Bagno O., m-lle, Longuet-Escard J., m-me), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 9, 434—439 (франц.)

Изучались осадки $Ni(OH)_2$, полученные путем приливания 2 н. р-ра щелочи к 0,2 н. р-ру $NiCl_2$ или $Ni\cdot(NO_3)_2$ в токе N_2. При длительном выдерживании в исходном маточном р-ре изменяются хим. состав и рентгеноструктурная характеристика осадков, а также величина pH р-ра. Свежеосажденные осадки $Ni(OH)_2$ содержат некоторый избыток ионов Ni^{2+}, адсорбированных преимущественно на кристаллич. гранях (001); соответствующее кол-во анионов сосредоточивается у поверхности кристалла с образованием двойного слоя. Кол-во адсорбированных ионов Ni^{2+} и скорость их удаления при старении зависят от относительного кол-ва осадителя. Отмечено, что образование двойного слоя играет решающую роль в ориентации и росте кристалликов, который, по мнению авторов, протекает в две стадии: 1) соединение частичек по граням (001) с захватом молекул из двойного слоя и 2) десорбция двойного слоя с одновременной перегруппировкой и срастанием слипшихся кристаллитов. Как указывают авторы, условия протекания стадии 2 зависят от природы адсорбированного аниона и от pH среды: при pH<8 и в отсутствие ионов CO_3^{2-} в р-ре ионы Cl^- и NO_3^- легко десорбируются, причем удаляются эквивалентные кол-ва Ni^{2+}. При pH>8 адсобированные анионы заменяются ионами OH^- и стадия 2 тормозится. Кипячение ускоряет десорбцию ионов и рост кристаллов в случае анионов Cl^-, NO_3^- и CO_3^{2-}, но не способствует рекристаллизации в щел. р-рах. В. В.

3291. **Интерферометрическое и рентгенографическое исследования роста кристаллов длинноцепочечных жирных кислот. I. Полиморфизм и политипизм в кристаллах пальмитиновой кислоты. Верма** (Interferometric and X-ray investigation of the growth of long-chain fatty acid crystals. I. Polymorphism and polytypism in palmitic acid crystals. Verma Ajit Ram), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1172, 34—50 (англ.)

Интерферометрически и рентгенографически исследовался полиморфизм кристаллов пальмитиновой к-ты. Кристаллы выращивались на стеклянных пластинках, охлажденных до 0°, из разб. р-ров в бензоле, этиловом спирте и сероуглероде. Применялась спец. острофокусная интенсивная рентгеновская трубка, обеспечивающая высокое разрешение, и спец. камера для получения рентгенограмм качания радиусом 1 *см*, жестко связанная с трубкой (излучение Cu-K_α). Для интерферометрич. исследований кристаллы выращивались на посеребренном покровном стекле и затем серебрились. При помощи полос внутренней интерференции, возникающих в посеребренном с обеих сторон кристалле, исследовались ступени роста и двупреломление. Кристаллы пальмитиновой к-ты растут в виде ромбоидальных и гексагональных пластинок с базисом (001), поперечным сечением 100—200 μ и толщиной несколько микрон. Было установлено, что при обычной т-ре кристаллы одновременно образуются по крайней мере в двух модификациях (I и II). Острый угол между ребрами ромбоидальных кристаллов для полиморфной модификации (I) составляет 74°, для (II) 56°. Параметры решетки I: *a* 5,63, *b* 7,39, *c* 45,15А; β 62°2'. II: *a* 9,68, *b* 5,05, *c* 46,86А; β 51° 3'. Кристаллы I и II принадлежат к разным федоровским группам. В I и II углеродные цепи наклонены под различными углами по отношению к оси *c*. В фазовом микроскопе исследовались спирали роста кристаллов I. Высоты ступенек оказались кратными 40,2 А, что равно *c* sinβ. Наблюдались переплетающиеся спирали, свидетельствующие о наличии политипизма, который рентгенографически не удалось обнаружить. Высказывается предположение, что политипизмом должны обладать все длинноцепочечные соединения с активными группами. Наблюдались образование больших дислокаций и их движение, проявляющееся в макроскольжениях. С помощью интерференционных полос равного хроматич. порядка измерено двупреломление I и II для длин волн видимого спектра. Г. Д.

3292. **Рост железных нитей. Кочард, Видерзих** (Growth of iron whiskers. Cochardt A. W., Wiedersich H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 342 (англ.)

Описывается приготовление тонких нитей Fe восстановлением сублимированных окислов или хлорида в атмосфере H_2 при 500—650°. При этом образуются нити длиной до 5 *см* прямоугольного сечения. Часть из них имеет острые изломы. Железные нити имеют структуру гранецентрированного куба с плоскостями (100) параллельно их оси и сечению. Предполагается, что механизм их роста такой же, как и при образовании волокнистого серебра из Ag_2S (Kohlschütter H. W., Z. Elektrochem., 1932, **38**, 345; Wagner C., Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs, 1952, **194**, 214). Л. Ш.

3293. **Протонный резонанс в моногидрате хлората бария. Спенс** (Proton resonance in barium chlorate monohydrate. Spence R. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1166 (англ.)

Спектр протонного резонанса $Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O$ состоит из одного дублета. Это указывает на то, что направления всех векторов $p - p'$ (протон — протон) одинаковы.

Найдено, что векторы $p - p'$ параллельны плоскости 010, а расстояние $p - p'$ равно 1,56 A. Среднее значение угла между осью c кристалла и вектором $p - p'$ равно $124 \pm 1{,}5°$ (из других источников 113,6°). Отмечено слабое взаимодействие между протонами соседних молекул воды. Л. Ш.

3294. **Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса иона Cr^{3+} в хромовом корунде.** Маненков А. А., Прохоров А. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 6, 762

Исследовался твердый р-р Al_2O_3-Cr_2O_3 при конц-ии Cr 0,05% на частотах $\nu_1 = 11\,970$ *Мгц* и $\nu_2 = 8960$ *Мгц* при комнатной т-ре. На частоте ν_1 наблюдаются 3 линии, когда постоянное магнитное поле H параллельно оси кристалла, и 4 линии, когда H перпендикулярно оси. На частоте ν_2 наблюдаются в обоих случаях 2 линии. Это обусловлено тем, что $h\nu_2$ меньше, чем начальное расщепление основного энергетич. уровня иона Cr^{3+}, вызываемое электрич. полем кристалла в отсутствие магнитного поля. Спектр интерпретировался с помощью обычного спинового гамильтониана с осевой симметрией. При этом найдено, что $g_{\parallel} = 1{,}9894 \pm 0{,}0006$ и $g_{\perp} = 1{,}9867 \pm 0{,}0006$, а начальное расщепление основного уровня 0,3824 $см^{-1}$. Л. Ш.

3295. **Парамагнитная восприимчивость сплавов Au-Cr.** Джансольдати (Paramagnetic susceptibility of Au-Cr alloys. Giansoldati Aldo), Arkiv fys., 1954, 8, № 12, 151—154 (англ.)

В интервале т-р от комнатной до 800°C исследована парамагнитная восприимчивость χ сплавов Au-Cr, содержащих от 2 до 20 ат.% Cr. Для малых конц-ий Cr (до 6,75 ат.%) во всем интервале т-р выполняется закон Кюри—Вейсса. При более высоких конц-иях кривые α/χ (α — атомная доля Cr в сплаве) имеют излом вблизи 500°K, так что для этих конц-ий можно определить 2 набора постоянных закона Кюри—Вейсса: для 300—500°K и 500—900°K, откуда можно вычислить 2 набора значений атомных моментов Cr, в зависимости от его содержания в сплаве. При малых конц-иях обе системы стремятся к одному и тому же значению, совпадающему, в пределах точности измерений, со значением $\mu = 4{,}9\ \mu_B$. Е. М.

3296. **Релаксационный процесс в явлении ферромагнитного резонансного поглощения.** Касуя (The relaxation process in ferromagnetic resonance absorption. Kasuya Tadao), Progr. Theoret. Phys., 1954, 12, № 6, 802—803 (англ.)

Кратко обсуждено отличие проблем ферромагнитного резонанса от резонанса парамагнитного и ядерного. Приведены результаты вычислений времен релаксации для неметаллич. ферромагнетика, выполненных методом элементарных возбуждений. Процессы, связанные со столкновением четырех спиновых волн, при учете как обменных, так и дипольных и псевдодипольных взаимодействий дают для времени релаксации τ величины $\geqslant 10^{-6}$ сек. при комнатной т-ре; зависимость τ от т-ры по крайней мере квадратична. Более слабая зависимость от т-ры и значения $\tau \sim 10^{-8}$ сек. получаются при рассмотрении столкновений трех спиновых волн, если учесть дипольные взаимодействия; другие взаимодействия играют меньшую роль. Последние результаты хорошо согласуются с данными опыта для ферритов. С. А.

3297. **Новый метод изучения доменной структуры ферромагнетиков.** Качер (Nová methoda vyетřování doménové struktury ferromagnetik. Kaczér Jan), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 1, 70—74 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 2, 239—244 (англ.; резюме русс.)

Предложен метод изучения доменной структуры ферромагнетиков, основанный на изменении потока индукции в пермаллоевом зонде, колеблющемся над поверхностью ферромагнетика. Меняющийся поток наводит э. д. с. в катушке, расположенной вокруг зонда, и эти изменения передаются на осциллограф. Метод может быть применен к исследованию ферритов. Он позволяет наблюдать микродефекты поверхности ферромагнетиков, что имеет практич. значение. Е. М.

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 3621, 3625, 3642, 3674, 3817, 4016, 4028, 4275—4278, 5722. Фаз. превращения 4505. Термодинамика кристаллов 3347, 3378—3383. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 3177, 3201, 3404, 3405, 3669. Рост кристаллов 3394. Природа хим. связи в кристаллах 3154, 3197. Др. вопр. 3447, 5899

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

3298. **Стехиометрическое исследование жидкого состояния. I. Соотношение между скоростью звука и химической структурой. (1). Физическое значение молекулярной скорости звука неассоциированной жидкости.** Тюдзё [Stoichiometric investigations of the liquid state. I. The relation between the sound velocity and the chemical structure. (1). The physical meaning of the molar sound velocity of the unassociated liquid. Tyuzyo Kiyoshi], Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 5, 300—303 (англ.)

Объясняются аддитивность молекулярной скорости звука и независимость ее от т-ры. Для скорости звука u принимается выражение: $u = (E_{исп}\gamma^{1/2})/C(MRT)^{1/2}$ (Kincaid J. F., Eyring H., J. Chem. Phys., 1938, 6, 620), где $E_{исп}$ — энергия испарения, R — универсальная газовая постоянная, γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении c_p к теплоемкости при постоянном объеме c_v, M — мол. вес, T — абс. т-ра, C — коэфф., учитывающий упаковку (для куб. упаковки $C = 2$). Получено для молекулярной скорости звука $K = u^{1/3}V = V\,[E_{исп}\gamma^{1/2}/C\,(MRT)^{1/2}]^{1/3}$, где V — молекулярный объем. Показано, что для неассоциированных жидкостей (*н*-октан, бензол, этилбромид. этиленхлорид, хлороформ, CCl_4. ацетон, эфир, метилацетат) K не зависит от т-ры. Вычисленные значения K совпадают с определенными экспериментально (ошибка $\sim 5\%$). Б. К.

3299. **Стехиометрическое исследование жидкого состояния. II. Соотношение между скоростью звука и химической структурой. (2). Аддитивность молекулярной скорости звука в неассоциированных жидкостях.** Тюдзё [Stoichiometric investigations of the liquid state. II. The relation between the sound velocity and the chemical structure. (2). The additivity of the molar sound velocity of unassociated liquids. Tyuzyo Kiyoshi], Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 5, 303—305 (англ.)

Было показано, что $K = V\,(E_{исп}\gamma^{1/2})^{1/3}/C^{1/3}\,(MRT)^{1/6}$ (см. реф. 3298). В предположении, что $K = \Sigma K_a$ (1) (K_a — атомные или радикальные инкременты K), $\gamma = 1{,}4$, $C = 2$, $T = 300$, найдено $K_a = 5{,}42\,[\Delta E/M_a^{1/2}]^{1/3}V_a$ (2), где ΔE, M_a и V_a — соответственно энергия испарения, мол. вес и объем соответствующих атомов или радикалов. С помощью ур-ния (2) рассчитаны значения инкрементов $K_{a\,расч}$ и сравнены с эксперим. величинами $K_{a\,набл}$. Отношение $K_{a\,расч} : K_{a\,набл}$ равно: для $—CH_2—$ 0,850; $—CH_3$ 0,868; —O— 0,907; —Cl 0,941; —Br 1,037; —J 1,191; $>C=0$ 1,103. Величины K, полученные для 23 неассоциированных жидкостей по

ур-нию (1) с помощью $K_{a\ \text{расч}}$, отклоняются от экспериментально наблюдаемых приблизительно на 10%. Кратко обсуждаются причины отклонения рассчитанных значений K от наблюдаемых. Б. К.

3300. Стехиометрическое исследование жидкого состояния. III. Соотношение между скоростью звука и химической структурой. (3). Молярная скорость звука и ее аддитивность для ассоциированных жидкостей. Тюдзё (Stoichiometric investigations of the liquid state. III. The relation between the sound velocity and the chemical structure. (3). Molar sound velocity and its additivity for associated liquids. Tyuzyo Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 5, 306—309 (англ.)

Уравнение, примененное автором для расчета молекулярной скорости звука K в неассоциированных жидкостях (реф. 3299), используется для аналогичных расчетов в случае ассоциированных жидкостей. Предлагается различать ассоциированные жидкости первого (спирты, карбоновые к-ты) (I) и второго (вода, этиленгликоль, глицерин и т. п.) (II) рода. Для I коэфф., учитывающий упаковку, равен ~2; для II он много больше. Рассчитанные значения K совпадают с наблюдаемыми экспериментально для I и расходятся для II. Вычисленные радикальные инкременты K и полученные с их помощью по правилу аддитивности величины молекулярной скорости звука совпадают с определенными экспериментально для I (отклонения ~15%). Обсуждается вопрос о структуре I и II и методах изучения ассоциации жидкостей. Б. К.

3301. Поведение жидкостей с квазисферическими молекулами. III. Поверхностное натяжение. Хаман, Ламберт (The behaviour of fluids of quasi-spherical molecules. III. Surface tensions. Hamann S. D., Lambert J. A.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 3, 219—224 (англ.)

Ранее было показано (Сообщение I, II, РЖХим, 1955, 48424, 48425), что для многоатомных жидкостей и газов, состоящих из квазисферич. молекул (КСМ), наилучшее описание свойств достигается применением потенциала межмолекулярного взаимодействия типа Леннард-Джонса $U = \lambda/R^n - \mu/R^m$ при $n = 28$, $m = 7$, а для одно- и двухатомных газов при $n = 12$, $m = 6$. В предположении, что поверхностное натяжение равно поверхностной энергии, выведено выражение для поверхностного натяжения при абс. нуле для обоих типов потенциалов. Для них вычислены также значения приведенной поверхностной энергии $(\Omega^\circ)_r$ по соотношению $(\Omega^\circ)_r = \Omega^\circ V_{\text{кр}}^{2/3}/T_{\text{кр}}$, где $V_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ — крит. объем и т-ра. При этом для крит. констант использованы значения, полученные из ячеечной теории Леннард-Джонса и Девоншайра, из 2-го и 3-го вириальных коэфф. и из опыта. Проведено сравнение с опытными данными для одно- и двухатомных жидкостей (Ne, N_2, O_2, CO, Cl_2) и жидкостей КСМ (CCl_4, C_6H_6). Показано, что разница поверхностных энергий обоих классов жидкостей правильно предсказывается теорией, в особенности в случае, когда для крит. величин берутся эксперим. данные. Б. С.

3302. Коэффициенты вязкости жидкости в магнитном поле и во вращающейся системе. Хойман, Мазур, Грот (Coefficients of viscosity for a fluid in a magnetic field or in a rotating system. Hooyman G. J., Masur P., Groot S. R. de), Physica, 1955, **21**, № 5, 355—359 (англ.)

Линейные соотношения между компонентами вязкого тензора напряжений и скоростями деформаций для случая изотропной жидкости, находящейся во внешнем магнитном поле, и эквивалентного случая вращающейся жидкости исследованы в связи с термодинамикой необратимых процессов. Поведение таких систем характеризуется, как показано, 8 коэфф., между которыми существует одно соотношение Онзагера. Из 7 свободных коэфф. линейная комбинация из 5 описывает обычную вязкость, а 2 других — объемную вязкость и «поперечные» явления между той и другой. В частном случае отсутствия объемной вязкости ур-ния согласуются с полученными из кинетич. теории (Chapman S., Cowling T. G., The mathematical theory of non-uniform gases. University Press, Cambrige, 1939, 338). А. А.

3303. Вязкость и молекулярный вес. Умштеттер (Viskosität und Molekulargewicht. Umstätter H.), Kolloid-Z., 1954, **139**, № 1/2, 120—124 (нем.)

Реферат доклада на конгрессе памяти Герберта Фрейндлиха в Берлине в 1954 г. Приведена дискуссия.

3304. О молекулярной скорости звука в жидкостях и о жидком состоянии. Лион (On the molar sound velocity in liquids and the liquid state. Leon Herman I.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 983—984 (англ.)

На основе термодинамич. равенств найдено отношение температурного коэфф. (α) скорости звука v к температурному коэфф. плотности ρ. Правило Рао $v^{1/3}\rho^{-1}M = \text{const}$ (M — мол. вес) выполняется, если α равно 3. С помощью таблиц (Watson K. M., Ind. Eng. Chem., 1943, **35**, 398) показано, что α близко к 3 только при давлениях, близких к атмосферному, и т-рах, близких к комнатной. При более высоких т-рах и давлениях α существенно больше 3. Правило Рао нельзя получить при помощи ур-ния состояния $PV_a = 3RT$, в котором P — давление, T — абс. т-ра, R — газовая постоянная, V_a — так называемый доступный объем, равный разности между действительным объемом жидкости и объемом при плотной упаковке молекул. Б. К.

3305. К вопросу о теории скорости звука в жидкостях. Лепендин Л. Ф. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 31—34

С помощью ур-ния состояния $P = kT/v - d\varphi/dv$, в котором P — давление, T — абс. т-ра, v — объем, φ — функция потенциальной энергии парных взаимодействий молекул и k — постоянная Больцмана, получено выражение для скорости звука C. Показано, что молярная скорость звука — $C^{1/3}M\rho^{-1}$ (M — мол. вес, ρ — плотность) не постоянна, как утверждает правило Рао, но изменяется с т-рой пропорционально корню 6 степени из отношения γ теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме. Она также может быть выражена через крит. параметры. Вычислены значения γ для *н*-гексана, *н*-гептана и этилового спирта в интервале т-р от —60° до 280°. Б. К.

3306. Скорость распространения звука в жидкости. Кудрявцев Б. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 671—676

Для скорости звука a в жидкости термодинамически получено ур-ние $\gamma nm\Phi_0 = a^2 - T\partial a^2/\partial T$, где T — абс. т-ра, γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении c_p к теплоемкости при постоянном объеме c_v, Φ_0 — энергия потенциального взаимодействия молекул жидкости. $\Phi_0 = AV^{-n} - BV^{-m}$, где V — молекулярный объем, A, B, n, m — постоянные. Φ_0 отождествляется со скрытой теплотой испарения λ; найдено приближенно верное выражение для скорости звука $a^2 = \gamma nm\lambda$ (1) с использованием ориентировочной оценки n и m и при $\gamma = 1$ рассчитаны значения скоростей звука в некоторых органич. жидкостях, отличающиеся от наблюдаемых на 10—20%. Ур-ние (1) неприменимо к ассоциированным жидкостям, посколь-

ку присутствие ассоциированных молекул изменяет величину λ, не влияя практически на скорость звука.
Б. К.

3307. **О соотношении между скоростью звука и межмолекулярным свободным пробегом в жидкостях. Вада** (On the relation between sound velocity and intermolecular free length of liquids Wada Yasaku), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 4, 641—642 (англ.)

Показано, что соотношение $uLd^{1/6} = \text{const} = K$ (u — скорость звука в жидкости, L — свободный пробег, d — плотность), можно получить, если считать жидкость состоящей из несжимаемых сфер, движущихся подобно молекулам идеальных газов. В этом случае $K = (6/\pi N)^{1/3}(\gamma RT)^{1/2}V^{-1/6}$ (N — число Авогадро, γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме, R — универсальная газовая постоянная, T — абс. т-ра, V — молекулярный объем). Произведение $\gamma^{1/2}V^{-1/6}$ мало изменяется при переходе от одной жидкости к другой, чем и объясняется постоянство K.
Б. К.

3308. **Наклон λ-кривой жидкого гелия. Аткинс** (Slope of the λ-curve of liquid helium. Atkins K. R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 319—320 (англ.)

В теории жидкого гелия Л. Д. Ландау (J. Phys. U.S.S.R., 1947, **11**, 91) содержатся параметры Δ, p_0 и μ, связанные с энергией ротона ε и его импульсом p соотношением $\varepsilon = \Delta + (p - p_0)^2/2\mu$. С использованием эксперим. данных о коэфф. расширения, полученных автором и Эдвардсом, и изменении скорости первого и второго звука в гелии с давлением (Пешков В. П., Зиновьева К. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1948, **18**, 438) найдены величины $(\rho/\Delta)\ \partial\Delta/\partial\rho = -0{,}57$, $(\rho/p_0)\ \partial p_0/\partial\rho = +0{,}26$, $(\rho/\mu)\ \partial\mu/\partial\rho = -1{,}8$, где ρ — плотность гелия. Вычислен наклон λ-кривой: $(\rho/T_\lambda)\ \partial T_\lambda/\partial\rho = -0{,}42$, при эксперим. значении $-0{,}37$. Расхождение автор объясняет пренебрежением взаимодействием ротонов.
А. А.

3309. **λ-Переход жидкого гелия. Хар** (Lambda transition of liquid helium. Haar D. ter), Phys. Rev., 1954, **95**, № 4, 895—897 (англ.)

При пренебрежении некоммутативностью операторов кинетич. и потенциальной энергий на основе метода Крамерса вычислена статистич. сумма взаимодействующих бозе-частиц, весьма сходная с полученной ранее (РЖ Хим, 1955, 36812, 36813). Системы, описывающиеся такой функцией, испытывают в λ-точке фазовый переход третьего рода; обсуждаются возможности вычисления точной функции, дающей правильный (второй) порядок перехода.
А. А.

3310. **λ-Переход жидкого гелия. Кикути** (λ-Transition of liquid helium. Kikuchi Ryoichi), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 563—568 (англ.)

Показано, что для простой куб. решетки при учете геометрич. корреляции функция распределения жидкого гелия, полученная ранее (РЖХим, 1955, 36812, 36813), приводит к правильному (второму) порядку λ-перехода. Вычисленная т-ра перехода равна $T = 2{,}9\, m/m'$ °К, где m — масса атома гелия, m' — так называемая эффективная масса, введенная Фейнманом в той же работе. При вычислениях использован метод Бете расчета решеток Изинга.
А. А.

3311. **Термодинамика двухжидкостной модели жидкого гелия II. Херивел** (Thermodynamics of the two-fluid model of liquid helium II. Herivel J. W.), Nature, 1954, **174**, № 4424, 322—323 (англ.)

Как показано ранее (Gorter C. J., Physica, 1949, **15**, 523), применение правила фаз к двухжидкостной модели He II приводит к наличию единственной тройной точки сосуществования газовой и двух жидких фаз, в то время как существует целая область таких точек. Эта трудность устраняется, если предположить, что имеет место хим. равновесие между нормальной и сверхтекучей компонентами. Тогда в выражении $du = (p/\rho^2)\,dp + T\,ds + (\varphi_1 - \varphi_2)\,dc_1$, где u, s и $1/\rho$ — уд. энергия, энтропия и объем, φ_1 и φ_2 — хим. потенциалы обеих компонент, c_1 — конц-ия нормальной компоненты, последний член исчезает, так что внутренняя энергия $U = mu\,(\rho, s) = mu\,(m/V, S/m)$ не зависит от масс отдельных компонент m_1 и m_2, а только от их общей массы $m = m_1 + m_2$; поэтому жидкость имеет термодинамич. свойства однокомпонентной системы. Указанная гипотеза приводит также к правильной ф-ле для термомеханич. эффекта.
В. У.

3312. **Об отношении теплоемкостей γ для метана под давлением. Нури, Лакам** (Sur le rapport γ des chaleures spécifiques du méthane sous pression. Noury J., Lacam A.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 10, 698 (франц.)

Сопоставляются данные об отношении теплоемкостей γ в метане при давл. 10—150 *атм*, вычисленные на основании акустич. измерений (I) (РЖХим, 1955, 5253), с полученными термодинамич. путем (Левченко Г. Т., Ж. физ. химии, 1944, **18**, 453—465) (II). I расположены несколько выше II, пересекаясь с последними вблизи 120 *атм*. Подтверждается существование незначительной дисперсии.
Б. К.

3313. **Уравнение жидкого состояния для нормальных парафинов. Дулитл** (Liquid-state equation for normal paraffins. Doolittle Arthur K.), Nature, 1954, **174**, 369 (англ.)

На основании измерений плотности и теплоты испарения предложено ур-ние жидкого состояния для *н*-парафинов: $(\rho - \rho_{кр})/(\rho_0 - \rho_{кр}) = [(1 + \alpha T)(-E/V) \times (-V/E)_0]^{1/4}$, где ρ — плотность, крит. значения которой брались по данным, полученным ранее (Doss M. P., Physical constants of the principal hydrocarbons, New York, Texas Co., 1943), ε/V — удельная энергия сцепления жидкости; индекс ($_0$) относится к полученным экстраполированием величинам при абс. нуле; α — постоянная. Для *н*-парафинов $\alpha = 0{,}00125$. Ур-ние проверено для парафинов с мол. в. 44—283 при атмосферном давлении в области т-р от -190 до $+345°$. Средняя ошибка для 73 точек составляет 0,57%.
Е. С.

3314. **Об электрических моментах полярных газов и жидкостей. Волокобинский Ю. М.,** Докл. АН СССР, 1954, **97**, № 5, 813—816

На основе теории поляризации дипольных жидкостей Кирквуда найдено, что среднее значение квадрата электрич. момента макроскопич. объема жидкости $\overline{M}^2$ равно $N(\mu_x M_x + \mu_y M_y + \mu_z M_z)$, где μ — дипольный момент молекулы, а N — число молекул в данном объеме. Из теории Онзагера получена ф-ла: $\mu_x M_x = [(\varepsilon - \nu^2)(2\varepsilon + 1)/(2\varepsilon - \nu^2)]\ (kT/4\pi n)(E_x/E_{0x})$, где ε — диэлектрич. проницаемость жидкости, ν — показатель преломления, n — число молекул в 1 *см*³, E_x — поле, действующее в жидкости, E_{0x} — внешнее поле. Зная $\overline{M}^2$, можно рассчитать, напр., среднее значение квадрата флюктуационной э. д. с., наводимой на обкладках конденсатора с жидким или газообразным диэлектриком, а также излучение объема жидкого диэлектрика. Ориентировочный подсчет показывает, что водяной шар объемом 1 *км*³ должен терять при $T = 300°$К $4 \cdot 10^3$ *ккал/сек*. Указаны и другие вопросы, для которых окажется полезным знание величины $\overline{M}^2$. Отмечена неправильность определения индуцированного электрич. полем момента молекулы в теории Кирквуда.
А. Л.

3315. Критические температуры у легкоплавких стекол по данным теплоемкостей. Мюллер Р. Л., Ж. физ. химии, 1954, **28,** № 12, 2189—2194

Все многообразие легкоплавких стеклообразующих в-в подразделяется на две группы. В первую группу, близкую к тугоплавким неорганич. кислородным стеклообразующим соединениям, входят продукты полимеризации органич. соединений, S, Se и им подобные элементы. Во вторую группу входят все полярные молекулярно-дисперсные соединения, органич. и неорганич., включая сольваты и р-ры. На основании качественных соображений о характере теплового движения в легкоплавких стеклах первой группы, в которых атомы или радикалы образуют цепи, делается предположение, что при понижении т-ры в крит. области происходит «затормаживание» валентных колебательных степеней свободы. Соединения второй группы имеют молекулярное строение (переохлажденные легкоплавкие жидкости, содержащие молекулы со значительными дипольными моментами). В крит. области у них, по мнению автора, происходит «замораживание» крутильных степеней свободы колебаний молекул и радикалов. Н. Ч.

3316. Вязко-упругие свойства аморфных веществ. Сугита (無定形物質の粘弾性について. 杉田元宜), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 66, 31—39 (япон.)

Критический разбор теории, предложенной автором ранее (Субуцу кидзи, 1943, **25,** № 6). Показано, что теория неприменима при больших деформациях, в частности в высокомолекулярных в-вах. Ц.-Ч.-Д.

3317. Химия стеклообразующих тугоплавких веществ по данным теплоемкостей. Мюллер Р. Л., Ж. физ. химии, 1954, **28,** № 10, 1831—1836

На основании эксперим. данных по теплоемкостям органич. соединений, сложных бороалюмосиликатов и т. п. автор считает доказанным существование при 300°K жестких координационно-валентных связей у атомов элементов второго периода системы Менделеева, связанных друг с другом или с атомами других элементов. Склонность к стеклообразованию кислородных соединений элементов III, IV и V, а также отчасти VI групп периодической системы Д. И. Менделеева объясняется наличием в них в твердом состоянии жестких валентных хим. связей с соответствующим числом замороженных степеней свободы колебательного движения. Тугоплавкие стеклообразующие в-ва обладают пространственным сеткоподобным каркасом прочных валентных связей между атомами. Эти связи сохраняют прочность и при т-рах, соответствующих расплавленному состоянию, что является причиной заторможенности процессов кристаллизации. Для валентных колебаний в таких системах характерна высокая энергия активации. С. Д.

3318. Вириальный ряд идеального бозе-эйнштейновского газа. Уайдом (The virial series of the ideal Bose-Einstein gas. Widom B.), Phys. Rev., 1954, **96,** № 1, 16—17 (англ.)

В качестве модели реального газа берется идеальный бозе-газ, поскольку усмотрены (РЖХим, 1955, 11286) некоторые общие черты в явлении конденсации для реального и бозе-газа. Используется то обстоятельство, что для идеального бозе-газа безразмерные плотность $x_1 = (h^2/2\pi mkT)^{3/2}\rho$ и давление $x_2 = (1/kT)\times$ $\times(h^2 / 2\pi mkT)^{3/2}p$ суть первые два члена ряда $x_s =$ $= \Sigma_1^\infty n^{-(s+1/2)} \exp(n\mu/kT)$, для членов которого существует известное рекуррентное соотношение. Рядом преобразований автор приводит это соотношение к виду $x_{s+1} = x_s[1 + \Sigma_1^\infty(-1)^n \cdot D_n x_s^n/(n+1)!]$, где D_n — численные коэфф. (дается их общее выражение в виде детерминанта). При $s = 1$ получается вириальный ряд (связь между давлением и плотностью). Приводятся оценки нижней границы радиуса сходимости этого ряда и высказывается предположение, что этот радиус является бесконечным. В. У.

3319. Статистическая теория процессов переноса. VIII. Квантовая теория переноса в газах. Росс, Керквуд (The statistical-mechanical theory of transport processes. VIII. Quantum theory of transport in gases. Ross John, Kirkwood John G.), J. Chem. Phys., 1954, **22,** № 6, 1094—1103 (англ.)

Ур-ние Пуассона — Больцмана для процессов переноса в газах малой плотности получено из квантово-механического ур-ния движения в фазовом пространстве функции Вигнера (Wigner E. P., Phys. Rev., 1932, **40,** 749). При выводе найдены функции преобразования для фазового пространства, представляющие собой условные вероятности, формально аналогичные подобным функциям, встречающимся в других стохастич. проблемах. Предположение о малой плотности газа позволяет проводить все расчеты в приближении бинарных столкновений. При учете столкновений в борновском приближении результаты согласуются с теорией явлений переноса в бозе- и ферми-газах (Uhling E. A., Uhlenbeck G. E., Phys. Rev., 1933, **43,** 552). Развиваемая теория проще предложенной ранее [Mori H., Ono S., Progr. Theoret. Phys. (Japan), 1952, **8,** 327] и является более общей. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 39650. С. Ф.

3320. Вариационные принципы кинетической теории газов. Оно (氣體運動論における變分原理について. 小野周), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 73, 22—31 (япон.)

Обсуждается решение ур-ния Больцмана с математич. точки зрения в связи с термодинамикой необратимых процессов. А. А.

3321. Расширение газов. I. Брур (Expansieverschijnselen in gassen. I. Broer L. J. F.), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1954, **20,** № 9, 205—220 (голл.)

Движение расширяющейся массы газа рассмотрено с точки зрения классич. газовой динамики. К. Г.

3322. Влияние взаимодействия ионов на их равновесные концентрации в случае многократной термической ионизации газа. Тиман Б. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27,** № 6, 708—711

Рассматривается термически полностью ионизованный газ, в котором сохраняется равновесие между n- и $(n-1)$-кратно ионизованными атомами. При помощи метода Дебая — Хюккеля показано, что кулоновское взаимодействие ионов проявляется в смещении ионизационного равновесия в сторону увеличения числа атомов, ионизованных до наибольшей краткости. А. А.

3323. Уравнение политропного процесса реальных газов. Малиц (The equation of polytropic process of real gases. Malic Dragomir), J. Franklin Inst., 1955, **259,** № 3, 235—238 (англ.)

На основе первого начала термодинамики получено ур-ние политропы для ван-дер-ваальсового газа в виде $(p_s + a/v^2)(v - b)^n = \text{const}$, или, в более общем случае, $[p_s + 427(\partial u/\partial v)_T](v - b)^n = \text{const}$, где $427(\partial v/\partial v)_T$ представляет «внутреннее» давление, так что $427(\partial u/\partial v)_T\,dv$ равно работе, которую необходимо произвести при расширении газа против действия межмолекулярных сил, p_s — внешнее давление, а остальные обозначения имеют обычный смысл. В. У.

3324. Межмолекулярные силы и эффективные диаметры молекул, выведенные из подвижности молекул. Шефер (Fuerzas intermoleculares y sectores eficaces halladas mediante los fenomenos de transporte. Schaefer Klaus), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **A50**, № 9-10, 201—214 (исп.)

Величины эффективных диаметров молекул, выведенные по данным диффузии и вязкости, не совпадают, что объясняется трудностью расчета межмолекулярных сил. Предлагается упрощенный расчет этих сил с помощью модели прямоугольной потенциальной ямы. К. Г.

3325. Эмпирическое уравнение газового состояния с тремя постоянными. Лу Цзя-си, Тянь Чжао-у (一個含有三個常數的氣態經驗方程. 盧嘉錫, 田昭武), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 1, 1—13 (кит.; резюме англ.)

Указано, что полуэмпирич. ур-ние Ван-дер-Ваальса, в частности, неудовлетворительно вблизи крит. точки; это следует из того, что экспериментально наблюдаемое отношение $\tau = RT_{кр}/P_{кр}V_{кр}$ редко согласуется с теоретич. значением $^8/_3$. Также замечено, что величина τ может служить удовлетворительной мерой (по крайней мере в первом приближении) отклонения закона соответственных состояний в применении к газам при больших плотностях. Предложено эмпирич. ур-ние газового состояния с тремя постоянными, следствием которого является значение τ, совпадающее с наблюдаемым. Для определения трех постоянных необходимо знание лишь крит. величин. Ур-ние согласовано с известными данными о связи объема, давления и т-ры в крит. точке; при малых плотностях оно сводится к ур-нию состояния идеального газа и к более простой форме, чем ур-ние Ван-дер-Ваальса. Численный расчет, выполненный для газов с различными значениями τ, указывает на вполне удовлетворительное согласие с эксперим. данными даже при высоких плотностях. Обсуждена обоснованность использования величины τ в качестве подобранного параметра как в ур-нии газового состояния, так и в законе соответственных состояний. А. А.

3326. Простая корреляция растворимостей газов. Гильдебранд (A simple correlation of gas solubilities. Hildebrand J. H.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 8, 671—672 (англ.)

Если нанести по оси ординат логарифмы растворимостей газов (выраженные в молях газа на литр р-рителя), а по оси абсцисс параметры δ, характеризующие неполярные р-рители (Hildebrand J. H., Solibility of nonelectrolytes, 1924, p. 135), то каждому газу соответствует прямая линия. Для N_2, CO, Ar, CH_4, C_2H_6 эти линии почти точно параллельны, а расстояния между линиями соответствуют их относительным упругостям паров в жидком состоянии. Для Ne, H_2 и Не наклон линий уменьшается в указанном порядке. А. Л.

3327. Сжимаемости озона, кислорода и смесей озон-кислород и термодинамические величины для чистого озона. Бердсалл, Дженкинс, Ди-Паоло, Битти, Апт (Compressibilities of ozone, oxygen and ozone-oxygen mixtures and the thermodynamic quantities for pure ozone. Birdsall C. M., Jenkins A. C., DiPaolo F. S., Beattie J. A., Apt C. M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 441—452 (англ.)

На основе определенных ранее авторами (J. Chem. Phys., 1952, 20, 1158) крит. величин озона и уточненных крит. величин для O_2 вычислены сжимаемости и другие характеристики смесей $O_3 - O_2$ с содержанием O_3: 0, 20, 40; 60, 80, 100%. Для смесей приводятся следующие данные: 1. Параметры ур-ния состояния Битти — Бриджмена; найдено, что последние могут быть выражены через параметры чистых газов по методу «комбинации констант» (Beattie J. A., Chem. Revs., 1949, 44, 141). 2. Вириальные параметры для т-р —112; —100; —75; —50; —25; —12,1; 0; 25; 50; 75; 100; 125°. 3. Значения p и pv/RT для тех же т-р при плотностях от 0,5 до 10,0 *моль/л* (данные этих таблиц приведены также графически). Кроме того, вычислены давление, объем и pv/RT насыщенного пара O_3 при т-рах от —25 до —112° и значения величин, определенных ранее (см. предыдущую ссылку) $(H - H_0)/T$, S, $-(F - H_0)/T$ и C_p при $p = 1$ *ат* и т-рах от 150 до 550° K (с интервалом 50°; также при 298,15° K) для O_3, рассматриваемого как идеальный газ, и те же величины при $p = 1$, 5, 10 *ат* и 200, 298, 15, 350° K для O_3 как реального газа. В. У.

3328. Вискозиметрия. Сопротивление менисков в капиллярном течении жидкостей. Колдервуд, Мардлс (Viscometry- the meniscus resistance in capillary flow of liquids. Calderwood G. F. N., Mordles E. W. J.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 5, 395—400 (англ.)

Продолжение работ (РЖХим, 1955, 8928) по исследованию влияния поверхностного натяжения в вискозиметрии. Подтверждено влияние смачивающего действия капилляра жидкостью на скорость истечения в стандартных вискозиметрах. Обнаружено, что при добавлении смачивающих агентов сопротивление менисков (особенно вогнутых) уменьшается и увеличивается с увеличением угла контакта. Сопротивление, вносимое мениском, также зависит от степени чистоты поверхности капилляра. Опыты, проведенные с маслами разных хим. составов и с различными поверхностными характеристиками на стандартных вискозиметрах и со стандартными методиками, давали воспроизводимость вязкости 0,5%, что превышает ошибки, получаемые для одного масла. А. С.

3329. Зависимость вязкости воды от температуры в интервале 0—40°. Вебер (Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers zwischen 0° und 40° C. Weber Wolf), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 2, 96—98 (нем.)

В целях доказательства неточности предложенной ранее ф-лы (1) (Kampmeyer, Pr. M., J. Appl. Phys., 1952, 23, 99) для зависимости вязкости воды η от т-ры использованы собственные опыты автора, а также новейшие исследования других авторов и показано, что ф-ла (1) дает неточные значения η в интервале т р 0—20°. Приведена таблица наиболее достоверных значений динамич. и кинематич. вязкости воды и отношения $\eta_t : \eta_{20}$, в интервале 0—40°; для η_{20}, принято значение 1,002 *спуаз*. Показано также, что найденное ранее (Tindal C. H., Mason J. B., Amer. J. Phys., 1951, 19, 382) влияние содержания воздуха (в частности, кислорода) на вязкость воды настолько мало, что не может иметь практич. значения. И. Г.

3330. О вязкости растворов, компоненты которых взаимодействуют между собой химически. Соломко В. П. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Киев, Изд-во ун-та, 1954, 97—108

Исследованы плотность d, вязкость η и крит. т-ры $T_{кр}$ р-ров этилового (I), пропилового (II) спиртов, уксусной (III) и масляной (IV) к-т в воде, а также р-ров I, II и бутанола в ряде четных к-т: III, IV и капроновой. Эти р-ры составлены из компонентов различной молекулярной структуры (Голик А. З., Укр. хим. ж., 1949, 14, 39), способных к хим. взаимодействию друг с другом. $T_{кр}$ водн. р-ров линейно изменяется с конц-ией. Изотермы η и d имеют максимумы, а кривые концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения (B) и предэкспонента (A) —

соответственно максимум и минимум. η и d р-ров спирт—к-та изучались в условиях, исключающих заметное влияние этерификации (Э) на величину этих свойств. Таким образом, изотермы свойств отображают только взаимодействие между компонентами до начала р-ции Э. Зависимость $T_{кр}$ этих р-ров от конц-ии изображается плавными линиями, выпуклыми к оси составов. Для всех систем спирт — к-та изотермы η имеют сложный вид. Изотермы d изображаются прямыми линиями. Сложный вид изотерм η связывается, с одной стороны, с взаимодействием между спиртом и кислотой, которое осуществляется за счет водородной связи, с другой, с тем, что при смешении компонентов может сохраняться преимущественная ассоциация одноименных молекул без нарушения в микрообластях ближнего порядка, свойственного чистым компонентам. С этой точки зрения делается попытка объяснить скорость р-ции Э. Рассчитаны значения B и A и приведена их концентрационная зависимость. Показано, что рост η не обязательно связан с ростом B. Для данных систем исключена возможность получения изовязкостных р-ров. В. С.

3331. **Диэлектрическая постоянная трифторуксусного ангидрида и аналогичных соединений. Теддер** (The dielectric constant of trifluoroacetic anhydride and related compounds. Tedder J. M.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2646—2647 (англ.)

Определены электропроводности (k) и диэлектрические постоянные (ε) ряда ангидридов $(RCO)_2O$ при 25°. Для сравнения приведены k и ε соответствующих к-т. Ниже перечислены R, $k \times 10^7$ в *Мом* и ε ангидридов: CF_3, $< 0{,}001$, 2,7; CCl_3, 0,002, 5; $CHCl_2$, 0,4, 15,8; CH_3, 3,4, 21. Для CF_3COOH найдены при 25°: $k \times 10^7$ 3,5; ε 8,2; k и ε других к-т имеются в литературе. Сделана попытка определения ε для смеси $(CF_3CO)_2O$ (I) и $(CH_3CO)_2O$. Найдено, что равновесие устанавливается медленно и, повидимому, между ангидридами происходит хим. р-ция. Изучены две смеси: 1) с молярной долей I 0,82; ε и k дают в течение 2 час. постоянные значения (ε_{23} 4,4, k_{23} 1×10^{-8} *Мом*); 2) с молярной долей I 0,26; значения ε и k сильно растут со временем. Л. Я.

3332. **Новый метод измерения дисперсии звука в жидкостях. Шмид, Шмидт** (Ein Beitrag zur Messung der Schalldispersion in Flüssigkeiten. Schmid G., Schmidt W.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 5, 123 (нем.)

Описан чувствительный метод изучения дисперсии звука в жидкости. Исследуемая жидкость вместе с приемным кварцем помещается в прозрачную для звука кювету, погруженную в большой сосуд, наполненный жидкостью, в которой дисперсии звука не наблюдается (напр. р-ром NaCl). Кварцевый излучатель находится в жидкости вне кюветы и возбуждает возникновение одновременно двух ультразвуковых волн: первой соответствующей основной частоте кварцевой пластинки и второй — одной из высших гармонических частот. Приемник разделяет падающие на него колебания, подавая их соответственно на горизонтальные и вертикальные пластины осциллографа. Кювета с исследуемой жидкостью перемещается при неизменном расстоянии между излучателем и приемником. При наличии дисперсии перемещение кюветы вызывает изменение фигур Лиссажу на экране осциллографа. Последнее позволяет изучать дисперсию звука в жидкостях. Б. К.

3333. **Скорость и поглощение ультразвука в жидкой сере. Прайор, Ричардсон** (Velocity and absorption of ultrasonics in liquid sulfur. Pryor A. W., Richardson E. G.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, 14—16 (англ.)

Для изучения вязко-упругих свойств жидкой серы в интервале т-р 111 —250° измерены скорости ультразвука C и коэфф. поглощения α. При частоте 4 *Мгц* C плавно уменьшается с ростом т-ры, а при частоте 0,4 *Мгц* наблюдается скачок скорости ($\sim$20 *м/сек*) при 160°, имеющий характер гистерезиса. Поглощение ультразвука частотой 5,8; 12 и 15 *Мгц* возрастает с ростом т-ры, начиная $\sim$с 160°. Возрастание прекращается при $\sim$200°. Принимается, что α обусловлено только вязкостью жидкости; вычислены коэфф. вязкости (ультразвуковая вязкость). Изученный интервал т-р охватывает переходную область изменения структуры серы от 8-членных колец к цепочкообразным полимерам. Для сравнения измерена сдвиговая вязкость серы обычным вискозиметром. Ниже переходной области сдвиговая вязкость составляет $^1/_3$ ультразвуковой вязкости, а выше превосходит последнюю $\sim$ в 1000 раз. Предложена модель, объясняющая акустич. свойства жидкой серы. Б. К.

3334. **Влияние акустического импеданса и вязкости газов на электрические константы кварца. Партхасаратхи, Нарасимхан** (Effect of acoustic impedance and viscosity of gases on the electrical constants of quartz. Parthasarathy S., Narasimhan V.), Ann. Physik, 1954, 15, № 1, 6—14 (англ.)

Экспериментально определены эквивалентное сопротивление R', емкость и добротность Q кварцевого кристалла, колеблющегося в различных газообразных средах. R' в согласии с теорией изменяется линейно с изменением акустич. импеданса ρc (ρ — плотность газа, c — скорость звука в нем). Величина, обратная эквивалентной емкости кварцевого кристалла, теоретически — линейная функция ρc; экспериментально это требование теории не подтверждается. В исследованном узком интервале изменения вязкости Q уменьшается линейно с уменьшением вязкости, что, как считает автор, не противоречит экспоненциальной зависимости между этими величинами для больших интервалов вязкости. Б. К.

3335. **Скорости ультразвука и адиабатические сжимаемости смесей спиртов с этиленгликолем. Данусо** (Velocità ultrasonora e compressibilità adiabatica di miscele di alcoli con glicol etilenico. Danusso Ferdinando), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, 17, № 5, 234—239 (итал.)

Приводятся результаты измерения плотностей и скоростей звука в смесях метилового, изоамилового, октилового спиртов, а также циклогексанола, глицерина и воды с этиленгликолем в качестве общего всем смесям второго компонента. Рассчитаны коэфф. адиабатич. сжимаемости для всех изученных смесей. Вычислены отклонения наблюдаемых величин скоростей ультразвука, молекулярных объемов и молекулярной адиабатич. сжимаемости от значений, полученных расчетом в предположении идеальности изученных смесей. В изученных смесях преимущественно наблюдаются значительное уменьшение молекулярного объема при смешении и, соответственно, положительные отклонения скорости звука и отрицательные отклонения сжимаемости. Наблюдаемые отклонения меньше у *н*-спиртов, чем у соответствующих изоспиртов. Б. К.

3336. **Об измерении скорости звука в жидкостях с помощью радиоактивных индикаторов. Оуян Де-Чжао** (Sur la mesure de la vitesse des ultrasons dans les liquides par des indicateurs radioactifs. Ouang Te-Tchao), J. phys. et radium, 1954, 15, № 10, 697 (франц.)

Предлагается новый метод измерения скорости звука, основанный на применении радиоактивных индикаторов. К исследуемой жидкости примешивается небольшое кол-во индикатора, не влияющее на скорость звука, создается стоячая волна, и с помощью счетчика

или аутофотографии определяются расстояния между узлами стоячей волны, в которых концентрируется индикатор. Большое значение имеет выбор соответствующего радиоактивного индикатора, не растворимого в исследуемой жидкости и обладающего периодом полураспада, удобным для эксперим. исследования. Для получения большей контрастности между узлами и пучностями предпочтительны β- или β- и γ-эмиттеры (S^{35}, P^{32}, Na^{24}, J^{131}...). Предварительные опыты, произведенные с водой, к которой был подмешан порошок UO_3, и аутофотографическим фиксированием узлов стоячей волны (экспозиция в ультразвуковом поле 20 мин. и выдерживание в темноте 3 дня) дали для скорости звука в воде значение ~1420 *м/сек*. Б. К.

3337. **Новый метод определения длины волны ультразвука в жидкости. Ямамота** (New method of determiningultrasonic wavelength in liquid. Yamamoto Nobuyoshi), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 10, 949—950 (англ.)

Описан метод быстрого измерения скорости звука в жидкостях. Монохроматич. пучок света фиксируется на щели с плавно изменяющейся шириной, расположенной в главном фокусе объектива. Прошедший через объектив параллельный пучок лучей диффрагирует на ультразвуковой решетке. Диффракционный спектр фокусируется вторым объективом в фокальной плоскости микроскопа. Увеличивая ширину щели x, добиваются совмещения спектра k-го порядка с отмеченным ранее положением спектра $(k+1)$-го порядка. В этом случае для разных жидкостей выполняется условие $xV = \text{const}$, где V — скорость звука. Приняв для воды при 20° $V = 1481{,}2$ *м/сек*, автор определил скорости звука в 6 органич. жидкостях. Полученные данные удовлетворительно согласуются с величинами, определенными другими методами, хотя точность описанного метода невысока. Б. К.

3338. **Влияние формы и материала рабочего сосуда на действие ультразвуков. Доньон, Симоно** (Influence de la forme et de la nature du vase d'expérience dans l'action des ultrasons. Dognon André, Simonot Yvonne, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 737—739 (франц.)

Исследовано влияние высоты столба озвучиваемой жидкости, формы сосуда и материала стенок на действие ультразвука. При непрерывном увеличении высоты жидкости действие ультразвука изменяется периодически, достигая максимума в том случае, когда на длине столба жидкости укладывается целое число полуволн звука. Этого не наблюдается, если сосуд представляет собой железную трубку. Повидимому, большое значение имеют колебания всего сосуда как единой колеблющейся системы. Действие ультразвука сильно зависит от материала боковых стенок. Скорость гемолиза под действием ультразвука сильно уменьшается, если стенки кюветы окружить с внутренней стороны тонкой пленкой ацетата целлюлозы. Последнее объясняется уменьшением отражения акустич. энергии стенками сосуда. Большое значение имеет конц-ия газа, растворенного в озвучиваемой жидкости. Игнорирование указанных факторов обусловливает расхождение результатов исследований действия ультразвука. Б. К.

3339. **Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях. Партхасаратхи, Типнис, Панчоли** (Dämpfung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Parthasarathy S., Tipnis C. B., Pancholy M.), Z. Phys., 1955, **140**, № 2, 156—159 (нем.)

Описано видоизменение оптич. метода определения коэфф. поглощения ультразвука в жидкостях. Из широкого пучка параллельных, монохроматич. световых лучей с помощью диафрагмы выделяются два узких луча, пересекающих стеклянную кювету с исследуемой жидкостью на расстояниях x_1 и x_2 от колеблющейся кварцевой пластинки. Изменяя величину переменного напряжения V, приложенного к электродам, укрепленным на кварцевой пластинке определяют минимальные напряжения V_1 и V_2, при которых появляются диффракционные спектры нулевого порядка соответственно в первом и во втором световых лучах. Коэфф. поглощения α находится из соотношения $\alpha = \ln(V_2/V_1)(x_2-x_1)^{-1}$. Приведены результаты измерения α в 10 органич. жидкостях описанным методом. Полученные величины удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами. Б. К.

3340. **Распространение ультразвуковых волн в перегретых парах органических жидкостей. Ноздрев В. Ф.** В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества, М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 5—22

Методом диффракции света измерены скорости ультразвука C в перегретых парах *н*-гексана, *н*-гептана, этилацетата и этилового спирта в интервале т-р ~90—320° и давлений до ~27 *атм* при частотах от 450 *кгц* до ~3 *Мгц*. Вычислены адиабатич. сжимаемости паров *н*-гексана при разных т-рах и постоянной плотности, а также отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме в парах *н*-гексана (от 187,5 до 322,6°) и *н*-гептана (от 247 до 311°). Измерения C при различных частотах обнаружили дисперсию в парах *н*-гексана в интервале частот 940—1950 *кгц*. Дисперсия вызвана задержкой в перераспределении энергии между различными степенями свободы движения молекул. Ее изучение дает возможность исследовать внутримолекулярные процессы в сложных молекулах органич. соединений. Ориентировочно время релаксации в парах *н*-гексана $\tau = 6{,}5\cdot10^{-7}$ сек. Б. К.

3341. **О методе измерения скорости ультразвука в жидких и твердых веществах в широкой области температур. Шульц** (Über eine Meßmethode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit von flüssigen und festen Substanzen in einem weiten Temperaturbereich. Schulz Arno K.), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 3, 144—148 (нем.)

Описано видоизменение импульсного метода, делающее возможными измерения в интервале т-р от +100 до −130°. Ультразвуковые импульсы, создаваемые кварцевой пластинкой, передаются в исследуемую жидкость с помощью стеклянного усеченного конуса. В силу малой теплопроводности стекла между поверхностью конуса, граничащей с исследуемой жидкостью, и поверхностью, к которой прикрепляется кварцевая пластинка, возникает перепад т-р, достигающий ~150°. Благодаря этому даже при низких т-рах исследуемой жидкости контакт кварца со стеклянным конусом не нарушается. Описанным методом измерены скорости ультразвука в жидком, стеклообразном и кристаллич. глицерине. Указаны особенности распространения ультразвука, которые необходимо учитывать при определении предложенным методом коэфф. поглощения ультразвука в жидкостях. Б. К.

3342. **Определение коэффициента поглощения ультразвука в бензоле термометрическим методом. Гроссетти** (Determination of the ultrasonic absorption coefficient of benzol with thermal method. Grossetti E.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 4, 525—526 (англ.; резюме итал.)

Термометрич. методом измерен коэфф. поглощения ультразвука (1,8 *Мгц*) в бензоле. $\alpha = 2{,}72\cdot10^{-2} \pm 0{,}17\cdot10^{-2}$, т. е. в 100 раз больше величины, следующей из классич. теории. Добавочное поглощение вызвано влиянием объемной вязкости. Б. К.

3343. **Скорость ультразвука в расплавленной сере. Баккаредда, Бутта** (La velocità degli ul-

trasuoni nello zolfo fuso. Baccaredda Mario, Butta Enzo), Ann. chimica, 1955, 45, № 1, 50—53 (итал.)

Оптич. методом измерены скорости ультразвука (частота 4 *Мгц*) в расплавленной сере в интервале т-р 120—143°. В исследованном интервале т-р скорость ультразвука u уменьшается линейно с возрастанием т-ры согласно ур-нию $u = [1571 \pm 1{,}85\ t] \pm 2$ *м/сек* (t — т-ра). Молекулярная скорость звука $R = u^{1/3} \rho^{-1} M$ (M — мол. вес, ρ — плотность) практически не зависит от т-ры. Результаты исследования подтверждают стабильность циклич. молекулы S_8 в изученном интервале т-р. В отличие от расплавленных металлов, адиабатическая сжимаемость расплавленной серы, вычисленная на основании значений u и ρ, больше сжимаемости α-серы при обычной т-ре. Б. К.

3344. **Измерение скорости распространения ультразвука в органических жидкостях вблизи температур их затвердевания. Авдусь З. И.** В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества, М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 43—60

Оптич. методом (диффракция света) измерены скорости ультразвука v (частота $3-9 \cdot 10^6$ *гц*) при разных т-рах в бензоле, хлорбензоле, бромбензоле, CCl_4, *н*-гексане, *н*-гептане, *н*-октане, метил-, пропил-, бутилацетатах, *н*-бутиловом и технич. этиловом спиртах. v линейно возрастает при понижении т-ры. Для бензола, хлорбензола, нитробензола, CCl_4 и в пределах ошибок измерения для бромбензола эта линейность нарушается вблизи т-р затвердевания, что делает невозможным нахождение значений скорости звука вблизи т-ры затвердевания с помощью линейной экстраполяции данных, полученных при более высоких т-рах. Проверено правило Рао о постоянстве молекулярной скорости звука R ($R = v^{1/3} V_M$; V_M — молекулярный объем) и указаны границы его применимости. На основании вычисленных значений R определены изменения относительной ассоциации исследованных жидкостей. Во всех жидкостях обнаружено отсутствие дисперсии при всех исследованных частотах. Б. К.

3345. **Скорости ультразвука в системах из ограниченно-смешивающихся жидкостей. Чеволани, Петралия** (Velocità di ultrasuoni in sistemi di liquidi parzialmente miscibili. Cevolani M., Petralia S.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 4, 705—716 (итал.; резюме англ.)

С помощью ультраакустич. интерферометра измерены скорости ультразвука V (частота 3 *Мгц*) в смесях ограниченно-смешивающихся жидкостей: фенол-вода, циклогексан-метиловый спирт, сероуглерод-метиловый спирт и анилин-циклогексан, с точностью $\pm 1\%$. Для тех же смесей измерены плотности ρ и рассчитаны адиабатич. сжимаемости β и молекулярные скорости звука $R = M\rho^{-1}V^{1/3}$ (M — мол. вес.) Наблюдаемые значения плотности и сжимаемости сравниваются со значениями, полученными расчетом в предположении аддитивности этих величин. Наблюдаемые сжимаемости вообще больше величин, ожидаемых для идеальных смесей, что объясняется уменьшением энергии молекулярного сцепления. В системе анилин—циклогексан β — линейная функция состава, выраженного в мол.%. В системе фенол—вода при малой конц-ии фенола наблюдается небольшой мимимум β. Наблюдаемые значения R аддитивны в отношении состава смеси и весьма близки к величинам, рассчитанным теоретически. Б. К.

3346. **Вращение гелия II при больших скоростях. Андроникашвили Э. Л., Каверкин И.П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 1, 126—127

По теории Л. Д. Ландау, сверхтекучая компонента жидкого гелия не может совершать вихревых движений. Поэтому в отличие от обычных жидкостей форма мениска вращающегося жидкого гелия должна зависеть от плотности нормальной компоненты, т. е. от т-ры. Наблюдалось вращение жидкого гелия в цилиндрич. сосуде при линейной скорости вращения 4—40 *см/сек*. Оказалось, в согласии с аналогичными наблюдениями Осборна, что глубина мениска жидкого гелия не отличается от глубины мениска нормальных жидкостей. Обнаружены, однако, явления, указывавшие на то, что жидкий гелий ведет себя при вращении не как нормальная жидкость. Так, при 5 об/сек в центре наблюдалось конич. углубление, иногда переходившее в вихрь. Необычно протекал также процесс раскручивания и торможения жидкости. Авторы считают, что эти явления возникают ввиду перехода в область закритич. скоростей, где сверхтекучее состояние хотя и искажается, но не исчезает полностью. С целью проверки этого предположения измерялась величина термомеханич. эффекта, оказавшаяся не зависящей от скорости вращения вплоть до 136 *см/сек*. Приведены фотографии мениска жидкого гелия при вращении и торможении и таблица зависимости величины термомеханич. эффекта от скорости вращения при различных т-рах. А. А.

3347. **Низкотемпературные теплоемкости стеклообразного и кристаллического кремнезема. Данк, Барбер** (Low-temperature specific heats of vitreous and crystalline silica. Dank M., Barber S. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 597—598 (англ.)

Определенный экспериментально (Westrum E. F.) температурный ход теплоемкости стеклообразного кремнезема и кристабалита хорошо согласуется с теоретич. ф-лой (Тарасов В. В., Ж. физ. хим, 1950, **24**, 111), если принять для кремнезема состав Si_3O_6; если же принять состав SiO_2, то вытекающая из ф-лы Тарасова величина характеристич. частоты, необходимая для согласования с эксперим. значениями теплоемкости, противоречит спектроскопич. данным. Обсуждается вопрос об анизотропии в структуре стеклообразного кремнезема. В. У.

3348. **•Изучение связи ионов натрия в сетке стекла при помощи радиоактивных индикаторов. Ле-Клер** (Étude de la liaison des ions sodium dans un réseau vitreyx au moyen de traceurs radioactifs. Le Clerc Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 3, 306—308 (франц.)

Стеклянная пробирка разрезалась на две части и часть, имеющая дно, подвергалась действию тепловых нейтронов из атомного котла. Затем обе части спаивались. Пробирка наполнялась смесью $NaNO_2$ и $NaNO_3$ немного выше уровня спая и погружалась в расплавленную соль того же состава. Между платиновыми электродами, помещенными в расплавленную соль внутри и снаружи пробирки, устанавливалась разность потенциалов 240 *в/см*. Периодически производилось определение радиоактивности пробирки. Весь радиоактивный натрий должен вытесняться из стекла после пропускания 202 *ма-ч*. Однако после того, как конц-ия радиоактивного натрия в стекле снизилась до 1,7%, дальнейший выход его прекратился. Этот факт подтверждает предположение о различном характере связей ионов натрия в стекле. В. Б.

3349. **Изменение скорости ультразвука в метане в зависимости от температуры и давления. Лакан** (Variations de la vitesse des ultrasons dans le méthane en fonction de la température et de la pression. Lacam A.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 1, 72—73 (франц.)

Оптическим методом (диффракция света) измерены скорости ультразвука V (частота 3,2 *Мгц*) в метане при т-рах 25—200° и давл. 100—1000 *атм*. Изотермы скорости звука пересекаются в интервале давл. 200—

500 *атм.* При малых давлениях скорость звука растет с возрастанием т-ры, при давл. > 450 *атм* — падает. С помощью соотношения между давлением, объемом и т-рой (Kvalnes, Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 394) найдена зависимость V от плотности ρ при постоянной т-ре. Соответствующие изотермы — семейство парабол, описываемых ур-нием: $V_\rho^T = A + B\rho + C\rho^2$. Приведены значения постоянных A, B и C для разных т-р. Б. К.

3350. Поглощение и скорость звука в парах. Ричардсон (Absorption and velocity of sound in vapors. Richardson E. G.), Revs. Mod. Phys., 1955, **27**, № 1, 15—25 (англ.)

Обзор. Библ. 100 назв. Б. К.

См. также: Термодинамика 3375, 3379, 3384—3386. Межмолек. взаимодействие 3178, 3190—3195

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

3351. Получение и выделение радиоактивных изотопов без носителей. Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Ютландов И. А., Успехи химии, 1955, **24**, № 5, 527—574

Обзор. Библ. 128 назв. В. Ш.

3352. Новые работы по получению и применению соединений, содержащих радиоактивный углерод. Брода (Nowe prace nad otrzymywaniem i zastosowaniami promieniotwórczych związków węgla. Broda Engelbert), Kosmos (Warszawa), 1955, **B1**, № 1, 47—58 (польск.)

Обзор. Библ. 37 назв. В. Ш.

3353. Изучение поведения ультрамалых количеств элементов. Сообщение 1. Лаврухина А. К., Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 4, 203—210

Исследовано соосаждение радиоактивных изотопов (РИ): Ca^{45}, Mn^{54}, Co^{56}, Cu^{64}, Sr^{89}, Y^{91}, Zr^{95}, In^{111}, In^{113}, Sn^{113}, J^{131}, $Ce^{141+143}$, Nd^{147}, Bi^{210}, Pb^{212}, Ra^{224}, Ac^{228} и Th^{234} с осадками AgBr, AgJ, Ag_2CrO_4, $PbBr_2$, HgBr, $BaSO_4$, $AgJO_3$, гидроокисями Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Th^{4+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Sc^{3+}, Mg^{2+} и сульфидами ряда этих элементов. Показано, что при р-циях осаждения РИ в большей или меньшей степени соосаждаются с выделяемыми осадками. Это соосаждение полное, когда РИ образуют соединения, изоморфно или изодиморфно кристаллизующиеся с соответствующими соединениями макрокомпонентов, или малорастворимые соединения с ионом осадка противоположного знака. В остальных случаях соосаждение РИ неполное. Соосаждение может быть уменьшено переосаждением, созданием достаточно кислой среды и введением комплексообразователей. Соосаждение РИ с гидроокисями и сульфидами различных металлов не зависит от молярной растворимости последних, а определяется только величиной молярной растворимости соответствующего соединения РИ. Соосаждение РИ элементов, образующих нерастворимые гидроокиси, мало зависит от условий осаждения гидроокисей. В. А.

3354. Радиохимическое разделение при помощи изотопного обмена: быстрый, высокоэффективный метод для серебра. Сандерман, Мейнк (Radiochemical separations by isotopic exchange: A rapid, high-decontamination method for silver. Sunderman Duane N., Meinke W. Wayne), Science, 1955, **121**, № 3152, 777 (англ.)

Предложен быстрый метод отделения радиоактивного Ag от других радиоактивных примесей (кроме галогенов) путем изотопного обмена р-ра, содержащего радиоактивное Ag, с осадком AgCl, нанесенным на Pt-сетку. Обмен протекает за 2—5 мин. при комнатной т-ре. Выход превышает 97—98%. Кислотность р-ра сильно влияет на обмен (оптимальные условия — 0,1—4 *M* HNO_3, <0,6 *M* HCl). Фактор обогащения радиоактивного Ag достигает $1-2 \cdot 10^4$. Простота, скорость и эффективность метода позволяют применять его для выделения короткоживущих изотопов Ag, а также для определения Ag в продуктах деления и для получения препаратов Ag с высокой уд. активностью. В. Ф.

3355. Обогащение изотопными молекулами в тлеющем разряде постоянного тока. IV. Первичный эффект. Определение концентраций атомов при разряде в водороде и дейтерии. Беккей, Варнек (Anreicherung isotoper Moleküle in der Gleichstrom-Glimmentladung. IV. Der Primäreffekt Bestimmung der Atomkonzentration in Wasserstoff- und Deuterium-Entladungen. Beckey H. D., Warneck P.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 1, 62—67 (нем.)

Описана установка для определения конц-ий атомов в тлеющем разряде постоянного тока щелевым методом (Wrede E., Z. Phys., 1929, **54**, 53; Harteck P., Z. phys. Chem., 1929, **A139**, 98). Изучена зависимость конц-ии атомов H от давления при значениях силы тока 20, 40, 60, 80 и 100 *ма* и соответствующая зависимость для атомов D (D_2 содержал примесь 8,5% H_2) при значениях силы тока 20 и 40 *ма*. Дан подробный вывод ф-лы, связывающей конц-ию атомов H в разряде с давлением (РЖХим, 1955, 36825). Сравнением теоретич. зависимости с эксперим. данными показано, что молекулы H_2 диссоциируют под действием электронного удара преимущественно с образованием нейтр. невозбужденных атомов. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 20729. Л. Г.

3356. Применение статистических методов при измерении радиоактивности.— (Statistical designs in radioactivity.—), Lab. Practice, 1954, **3**, № 2, 80—81 (англ.)

Краткое описание метода, позволяющего исключать систематич. ошибки, которые могут появляться при большой длительности измерения относительной активности образцов, необходимой для достижения заданной статистич. точности. В. М.

3357. О новом методе точного сравнения излучений ампул с радием. Кюри (Sur une nouvelle méthode pour la comparaison précise du rayonnement des ampoules de radium. Curie Irène), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 790—795 (франц.)

Для точного сравнения излучений ампул с радием определялось время компенсации токов в двух ионизационных камерах, в одной из которых помещались поочередно (в порядке уменьшения интенсивности излучения) испытуемые ампулы, а во второй — ампула с радоновым эталоном. Сконструированы спец. ионизационные камеры, обеспечивающие точность измерения тока ионизации порядка $0,5 \cdot 10^{-4}$ эл.-ст. ед. Ошибка за счет определения времени компенсации (± 50 сек.) не превышала 10^{-4} эл.-ст. ед. Ошибка за счет поглощения излучения стеклом и в самой соли радия и за счет поглощения радона в образце повышала общую ошибку измерения до 0,4%. Для увеличения точности (до 0,1%) излучения ампул отфильтровывались слоем свинца толщиной 5—10 *мм*. Метод дает возможность сравнения проникающих излучений ампул с радием, различающихся по содержанию радия даже на два порядка, с точностью 0,5%. Радоновые эталоны могут быть использованы для сравнения излучений ампул с радием и при помощи одной ионизационной камеры. Б. К.

3358. Сцинтилляционный метод определения природного радиоактивного углерода. Фант, Собеpинг, Прингл, Терчинец (Scintillation techniques for the detection of natural radiocarbon. Funt B. L., Sobering S., Pringle R. W., Turchinetz W.), Nature, 1955, **175**, № 4467, 1042—1043 (англ.)

Описана методика определения природного радиоактивного углерода, заключающаяся во введении углерода исследуемого образца в состав жидкого сцинтиллятора (р-р 4 *г/л* терфенила и 1 *г/л* дифенилоксазола в толуоле), а именно, в метильную группу толуола, при помощи способа, аналогичного описанному ранее (Dauben W. G. и др., Analyt. Chem., 1947, **19**, 828) способу получения меченой бензойной к-ты. Счетчик состоял из толуолового сцинтиллятора (20 *см*³) и фотоумножителя (диаметр фотокатода 25,4 *мм*), экранированных Pb и Hg (толщина соответственно 127 и 38 *мм*). Импульсы с фотоумножителя после усиления попадали на широкополосный дифференциальный дискриминатор, регистрирующий импульсы только в пределах 40—100 *кэв*, что способствовало дальнейшему уменьшению фона, и далее — на понизитель частоты. При применении «старого» толуолового сцинтиллятора (нефтяного происхождения) фон составлял 3,3 имп/мин. В случае синтезированного толуола с «современным» углеродом скорость счета равнялась 16 имп/мин, эффективность счета 50%. Путем смешивания современного толуола со старым были имитированы образцы разного возраста, найденная активность этих образцов соответствовала их возрасту. Метод позволяет определять возраст образцов в пределах до 45 000 лет. А. Г.

3359. **Радиационная дозиметрия J^{132}. Эмери, Вилл** (Radiation dosimetry of iodine-132. Emery E. W., Veall N.), Nature, 1954, **174**, № 4436, 889—890 (англ.)

J^{132} ($T_{1/2}$ 2,259 ± 0,003 часа) получается при распаде Te^{132}, образующегося при делении U. При помощи ионизационной камеры с активными стенками показано, что препарат в 1 *мкюри* на расстоянии 1 *см* дает мощность дозы 12,1 *рентген/час*; средняя энергия β-спектра равна 0,45 *Мэв*. К. А.

3360. **Применение естественного трития для определения возраста, аналогичное применению C^{14}. Убиш** (Naturlig tritium og aldersbestemmelser, en parallell til kull-14 metoden. Ubisch Hans von), Fra fys. verden, 1953 (1954), **15**, № 4, 174—177 (норв.)

Обзор. Библ. 6 назв. В. Л.

См. также Радиоактивн. св-ва 3096, 3099, 3100, 3103—3108, 3112. Введение в молекулу 3724. Изотопные эффекты 3152, 3168, 3172, 3176. Изотопный обмен 3422, 3446—3449, 3464, 3465. Измерения активности 4253—4256, 4260, 4279, 4280. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 3426, 3437, 3440, 3660; в физич. процессах 3245, 3336; в биохимии 1020Бх, 1131Бх, 1180Бх, 1208—1213Бх, 1219Бх, 1247Бх, 1275Бх, 1287Бх, 1303Бх, 1307Бх, 1368Бх, 1370Бх, 1426Бх, 1458Бх, 1461Бх, 1462Бх, 1466Бх, 1469 Бх, 1480—1482Бх, 1486Бх, 1490Бх, 1494Бх, 1497Бх, 1514Бх, 1515Бх, 1517Бх—1519Бх, 1532Бх, 1555Бх, 1562Бх, 1565Бх, 1566Бх, 1581Бх, 1582Бх, 1593Бх, 1595Бх, 1624Бх, 1644Бх, 1662Бх, 1675Бх, 1728Бх, 1733Бх, 1766Бх, 1767Бх, 1770Бх, 1821Бх, 1840Бх; в пром-сти 4938, 5688—5690, 5808, 5809; в аналитич. химии 3692, 4076, 4084, 4102, 4103, 4154, 4190, 4226; в геохимии 3682, 3692. Др вопр. 3028, 3097, 3098, 3101, 3111, 3348, 3484, 3678, 4075, 4315, 5687, 5954

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

3361. **Термодинамика необратимых процессов и обобщение соотношений Онзагера. Грот** (Termodinamica dei processi irreversibili e generalizzazioni delle relazioni di Onsager. Groot S. R. de), Nuovo cimento, 1954, **12**, suppl., № **1**, 5—16 (итал.)

В упрощенной форме изложены основные результаты, опубликованные автором ранее (РЖХим, 1955, 54595). Рассматривается явление теплопроводности в одном и трех измерениях и показывается, что в обоих случаях локальное изменение энтропии определяется произведением потока на обобщенную «силу». Выведены соотношения симметрии для феноменологических коэфф. при наличии магнитного поля и без него. Получен баланс энтропии для системы в целом. Даны ф-лы усреднения по времени произведений флюктуаций различных термодинамич. величин. А. А.

3362. **Выводы соотношений взаимности Онзагера. Вигнер** (Derivations of Onsager's reciprocal relations. Wigner Eugene P.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1912—1915 (англ.)

Существуют две группы выводов соотношений Онзагера. В первой, относящейся в сущности к процессам выравнивания обычных флюктуаций, предполагается, что макроскопич. законы движения пригодны для величин, усредненных по макроскопич. координатам (таких, как градиент т-ры или конц-ии), даже если эти величины по природе микроскопические. Во второй группе предполагаются справедливыми определенные статистич. законы для траекторий системы в фазовом пространстве. Вводятся пространство Γ макроскопич. координат (напр., компонент градиента т-ры) и пространство γ микроскопич. координат (пространственных координат и импульсов частиц). Так как макроскопич. координаты зависят от микроскопич., то между объемами пространств Γ и γ должна существовать определенная зависимость. Эти представления использованы для вывода соотношений взаимности Онзагера и при обсуждении обоснованности обеих групп выводов. Показано также, что для получения принципа детального равновесия в пространстве γ достаточно теоремы Лиувилля, независимости гамильтониана от времени и инвариантности гамильтониана и макроскопич. координат по отношению к изменению знака времени и что изменение состояния системы со временем может быть представлено как броуновское движение в пространстве Γ. А. А.

3363. **К термодинамике необратимых процессов при постоянных температуре и давлении. Попов** (Sur la thermodynamique des processus irréversibles dans le cas où la température et la pression restent constantes. Popoff Kyrille), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 14, 698—700 (франц.)

В серии статей (Z. angew. Math. und Phys. 1952, **3**, 42, 440; РЖФиз, 1954, 4814) автором было дано общее рассмотрение термодинамики необратимых процессов. В данной работе разбирается важный частный случай процесса при постоянных т-ре и давлении. Вычисляется отклонение термодинамич. потенциала от своего равновесного значения. К. Г.

3364. **Термодинамика необратимых процессов и теория фаз. Попов** (La thermodynamique des processus irréversibles et la théorie des phases. Popoff Kyrille), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 3, 331—333 (франц.)

На основе работы автора, опубликованной ранее (реф. 3363), найдены ур-ния, определяющие изменение со временем массы одной компоненты двухфазной неравновесной системы и соответствующие феноменологическим соотношениям симметрии Онзагера. А. А.

3365. **Математические основы теории необратимых термодинамических процессов. Попов Кирил**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 3, 257—282

Показано, что феноменологические ур-ния Онзагера $x_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k$ ($l = 1, 2, \ldots, n$); $L_{ik} = L_{ki}$ для необратимых термодинамич процессов являются первыми

интегралами более общей системы дифференциальных ур-ний второго порядка $d^2x_i/dt^2 = X_i\,(i=1, 2, \ldots, n)$ (при ограничении членами второй степени по переменным, определяющим неравновесность). В общем случае, когда ΔS содержит все члены разложения по степеням переменных, существенных изменений в результатах не происходит. Доказана симметрия кинетич. коэфф. с точностью до членов второго порядка. Рассмотрены следующие приложения теории: 1) Передача тепла от одной системы к другой. Получена ф-ла, соответствующая ф-ле Фурье $Q_1 = -[2(m_1c_1 + m_2c_2)/m_1c_1m_2c_2]^{1/2} \cdot [m_1c_1\lambda_1 m_2c_2\lambda_2/(m_1c_1\lambda_1 + m_2c_2\lambda_2)]\,(T_1 - T_2)/T_0$ (индексы 1,2 — номера системы, m, c, T — соответственно масса, уд. теплоемкость, т-ра, T_0 — общая т-ра системы после установления равновесия, λ — константы). 2) Распространение тепла в однородном стержне. 3) Найдена система дифференциальных ур-ний 2-го порядка, описывающая процесс установления равновесия в системе пар — жидкость. А. А.

3366. О феноменологических соотношениях Онзагера. Караниколов Христо, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 3, 283—286

Опираясь на работу Попова (реф. 3365), автор алгебраическим путем доказывает симметрию кинетич. коэфф. для систем, неравновесное состояние которых определяется тремя переменными. А. А.

3367. К вопросу о термодинамике необратимых процессов. III. Попов (Sur la thermodynamique des processus irréversibles. Popoff Kyrille), Z. angew. Math. und Phys., 1954, 5, № 1, 67—83 (франц.; резюме нем.)

Часть работы, опубликованной на русс. языке (см. реф. 3365). Часть II см. Z. angew. Math. und Phys., 1952, 3, 440—448. О. П.

3368. Релятивистская термодинамика необратимых процессов. I. Теплопроводность, диффузия, вязкое течение и химические реакции. Формальная часть. Клейтенберг, Грот, Мазур (Relativistic thermodynamics of irreversible processes. I. Heat conduction, diffusion, viscous flow and chemical reactions; formal part. Kluitenberg G. A., Groot S. R. de, Mazur P.), Physica, 1953, 19, № 8, 689—704 (англ.)

На основе теории Эккарта (Eckart C., Phys. Rev., 1940, 58, 919) в рамках спец. теории относительности развивается релятивистская термодинамика необратимых процессов для изотропных смесей с произвольным числом n хим. компонент. Масса покоя частиц считается постоянной. Определен 4-тензор энергии импульса и через него и 4-векторы плотности потока каждой компоненты выражены вектор потока тепла, 4-тензор напряжений и вязкий тензор напряжений. Сформулированы закон сохранения массы покоя и ур-ние баланса энергии-импульса, из которого получено 1-е начало термодинамики. В ур-нии баланса энтропии, помимо обычных нерелятивистских членов, получены члены, обусловленные наличием диффузии, теплопроводности, обычной и второй вязкости и хим. р-ций. Феноменологич. соотношения вводятся из требования, что тензорный характер какого-либо определенного потока должен быть таким же, каков тензорный характер сил, определяющих этот поток. Всего в теле n потоков в-ва и один поток тепла, каждый из них имеет 4 составляющие, так что потоки в теле могут быть описаны $4n+4$ ур-ниями. Показано, что $n+4$ из них независимы. Доказана лоренц-инвариантность симметрии кинетич. коэфф. Теория предсказывает появление дополнительного потока тепла, диффузии и вязко-хим. эффекты при ускорении материи. В частностях теория согласуется с теорией Эккарта. Применимость теории ограничивается малостью длины свободного пробега по сравнению с областями изменения макроскопических переменных. А. А.

3369. Релятивистская термодинамика необратимых процессов. II. Теплопроводность и диффузия; физическая часть. Клейтенберг, Грот, Мазур (Relativistic thermodynamics of irreversible processes. Heat conduction and diffusion; physical part. II. Kluitenberg G. A., Groot S. R. de, Mazur P.), Physica, 1953, 19, № 11, 1079—1094 (англ.)

Результаты релятивистской термодинамики необратимых процессов в изотропных смесях с произвольным числом хим. компонент (реф. 3368) применены к теплопроводности и диффузии и согласованы с трехмерной формулировкой, используемой в нерелятивистской теории. 3-векторы потоков энергии и тепла оказываются связанными между собой через трехмерную часть введенных ранее (см. ссылку) 4-тензоров. Найдены трансформационные свойства потоков и обобщенных сил. Формализм, развитый в предыдущей работе (см ссылку), применен к выводу баланса энергии и энтропии; плотность энтропии при этом, как показано, является четвертой компонентой 4-вектора, а энтропия лоренц-инвариантна в малых объемах в-ва при отсутствии теплопроводности и диффузии. При наличии потоков тепла или диффузии энтропия таких объемов незначительно меняется при преобразованиях Лоренца. Установлены соотношения, описывающие теплопередачу, и их трансформационные свойства. Феноменологич. ур-ния получены как в обычной форме линейных соотношений между потоками и обобщенными силами, так и с использованием релятивистски существенного разложения обобщенных сил на составляющие, параллельные и перпендикулярные вектору скорости центра инерции. Конц-ии хим. компонент оказываются почти лоренц-инвариантными величинами. А. А.

3370. Релятивистская термодинамика необратимых процессов. III. Системы без поляризации и намагничения в электромагнитном поле. Клейтенберг, Грот (Relativistic thermodynamics of irreversible processes. III. Systems without polarization and magnetization in an electromagnetic field. Kluitenberg G. A., Groot S. R. de), Physica, 1954, 20, № 4, 199—209 (англ.)

Четырехмерные ур-ния движения зарядов в поле записаны с помощью введенного в сообщении I (реф. 3368) аппарата и использованы для формулировки первого начала термодинамики и баланса энтропии. Получены феноменологич. ур-ния в трехмерной и четырехмерной тензорной форме и соотношения симметрии между феноменологич. коэфф.; обобщенные силы содержат при этом специфически релятивистские члены. Релятивистский закон Ома оказывается частным случаем общего ур-ния, описывающего диффузию заряженных компонент в электромагнитном поле, и электрич. ток зависит не только от векторов электрич. и магнитного поля, парциального потенциала Гиббса хим. компонент на единицу объема и градиента т-ры, но и от производных по времени двух последних величин и ускорения центра инерции. Теория сформулирована также на основе введенного ранее (реф. 3368, 3369) понятия относительного потока в-ва. А. А.

3371. Релятивистская термодинамика необратимых процессов. IV. Системы с поляризацией и намагничением в электромагнитном поле. Клейтенберг, Грот (Relativistic thermodynamics of irreversible processes. IV. Systems with polarization and magnetization in an electromagnetic field. Kluitenberg G. A., Groot S. R. de), Physica, 1955, 21, № 3, 148—168 (англ.)

Релятивистская термодинамика необратимых процессов применена к изотропным (по отношению к поля

ризации и намагничению) средам. Для таких систем с помощью введенного ранее (реф. 3368) аппарата сформулированы и использованы при обсуждении рассматриваемого круга явлений первое и второе начала термодинамики и ур-ния баланса энергии — импульса и массы покоя. Указано на связь между ур-нием баланса энтропии и пондеромоторными силами в системе. Получены феноменологич. ур-ния и соотношения Онзагера для величин с различной тензорной размерностью. Скалярные потоки описываются в системе центра инерции ур-ниями и соотношениями симметрии, не отличающимися от нерелятивистских. Для векторных потоков с помощью введенных в первой части тензоров феноменологич. ур-ния получены в виде, формально аналогичном нерелятивистскому выражению потоков как линейных функций сил. Феноменологические коэфф. в этих ур-ниях удовлетворяют соотношениям симметрии, формально аналогичным соотношениям нерелятивистской теории. Для тензорных потоков также найдены соотношения симметрии и получена зависимость вязкого тензора напряжений от ранее введенных тензоров. Рассмотрен случай изотропии по отношению к вязко-хим. эффектам. А. А.

3372. **Релятивистская термодинамика необратимых процессов. V. Тензор энергии-импульса в макроскопическом электромагнитном поле, макроскопические силы, действующие на вещество, и первое и второе начала термодинамики. Клейтенберг, Грот** (Relativistic thermodynamics of irreversible processes. V. The energy-momentum tensor of the macroscopic electromagnetic field, the macroscopic forces acting on the matter and the first and second laws of thermodynamics. Kluitenberg G. A., Groot S. R., de), Physica, 1955, **21**, № 3, 169—192 (англ.)

Из общих выражений, найденных в сообщении IV (реф. 3371), получен в явном виде, т. е. в зависимости от тензоров поля и 4-скорости центра инерции, симметрич. тензор энергии-импульса для электромагнитного поля в анизотропной (по отношению к поляризации и намагничению) среде. Недиагональные компоненты этого тензора совпадают с недиагональными компонентами тензора Абрагама. Введен тензор, описывающий совместно в-во и поле; он использован для формулировки законов сохранения энергии, импульса и момента. Пондеромоторные силы, действующие на в-во, разбиты на составляющие обусловленные наличием поляризации, намагничения, электрич. и магнитного поля; вычислена в явном виде зависимость каждой составляющей от величины поля и скорости центра инерции. Получены явные выражения для первого и второго начал термодинамики. Показано, что при описании рассматриваемого круга явлений тензор Абрагама предпочтительнее тензора Минковского. А. А.

3373. **Нелинейное интегродифференциальное уравнение термодинамики. Бауман** (Eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung der Thermodynamik. Baumann Volker), Proc. Internat. Congr., Math. 1954, **2**, Amsterdam, 1954, 319—321 (нем.)

Рассматривается вопрос о решении нелинейного интегродифференциального ур-ния для распределения т-ры $T(x)$ как функции точки при наличии теплопроводности и теплового излучения — при заданных условиях на границах. Обсуждаются частные случаи (при спец. выборе констант и добавочных ограничениях, налагаемых на параметры ур-ния). В. У.

3374. **К теории соотношений взаимности между необратимыми процессами. Статистические основы термодинамической теории флюктуаций в движущихся средах. Влигер, Грот** (On the theory of reciprocal relations between irreversible processes. Statistical foundations of thermodynamical fluctuation theory in moving media. Vlieger J., Groot S. R. de), Physica, 1954, **20**, № 7, 372—382 (англ.)

Если пространство переменных, определяющих состояние системы, разбито на большое число ячеек, то (РЖХим. 1955, 54594) распределение вероятностей нахождения системы в какой-либо определенной ячейке μ дается ф-лой $P = \exp\{\Delta S(\alpha_i^\mu, \beta_k^\mu)/k\}$, где α_i^μ и β_k^μ — отклонения от равновесных значений величин, являющихся соответственно четными и нечетными функциями скоростей частиц, а ΔS — отклонение энтропии от ее равновесного значения. Эта ф-ла выведена при таком выборе переменных, когда скорости центров инерции, составляющих систему элементов, могут считаться не флюктуирующими. Показано, что в случае, когда скорости центров инерции считаются переменными, распределение вероятностей может быть выражено в зависимости от нахождения переменных в одной или двух ячейках в виде $P_1 \sim \exp(\Delta S_1^0/k)$, $P_{12} \sim \exp\{(\Delta S_1^0 + \Delta S_1^0)/k\}$, где ΔS_1^0 — квадратичная форма переменных, включая скорости центров инерции, в i-й ($i = 1, 2$) ячейке. Полученное большое канонич. распределение использовано для вывода средних значений произведений флюктуаций различных величин. А. А.

3375 **Статистическая механика гелия II вблизи 1°K. Райс** (Statistical mechanics of helium II near 1°K. Rice O. K.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1460—1463 (англ.)

Рассматривая ротонные возбуждения в He II как совместное движение небольших групп атомов, каждая из которых целиком находится в возбужденном квантовом состоянии, автор на основе решеточной теории жидкостей вычисляет энтропию смешения ротонной и обычной компонент He II, свободную энергию всей жидкости и ее ротонной части, а также ротонную часть уд. теплоемкости. Обсуждается изменение термодинамич. свойств нормальной жидкости между 0° K и λ-точкой. Рассматриваются свойства коэфф. термич. расширения в свете теории двух жидкостей. А. А.

3376. **К теории переходов 2-го рода. Мюнстер** (Zur Theorie der Umwandlungen II. Ordnung. Münster Arnold), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 5-6, 259—274 (нем.)

Кратко изложена феноменологич. теория кооперативных явлений при фазовых переходах Гуггенгейма. Показано, что в рамках этой теории переход 2-го рода формально в нулевом приближении может быть описан как чисто энтропийное явление. С этой точки зрения обсуждено явление плавления высокополимеров. А. А.

3377. **Фазовые переходы второго рода у бозе-газа. Румер Ю. Б.**, Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 5, 887—888

Как показано ранее (РЖФиз, 1955, 8839), в присутствии поля тяготения у идеального бозе-газа т-ра начала эйнштейновской конденсации θ является точкой фазового перехода второго рода. Здесь дается более общее рассмотрение этого вопроса. Получена ф-ла скачка теплоемкости. Для газа свободных бозонов $\Delta C = 0$; для газа бесспиновых заряженных бозонов в магнитном поле ΔC есть универсальная функция параметра $\mu H/\theta$. В. У.

3378. **Теплоемкость при низких температурах и энтропия иодистого кадмия. Дворкин, Сасмор, Ван-Артсдален** (The low temperature heat capacity and entropy of cadmium iodide. Dworkin A. S., Sasmor D. J., Van Artsdalen E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1304—1306 (англ.)

В ранее описанном адиабатном калориметре (Oliver G. D., Grisard J. W., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73,

1688) определена теплоемкость CdJ_2 в интервале т-р 15—300° К. Погрешность измерений выше 50° К меньше 0,2% и при 15° К не более 0,5%. Эксперим. данные и вычисленные значения S^0, $-(F^0-H_0^0)/T$ и $(H^0-H_0^0)/T$ представлены в интервале 10—300° К в таблице. При 298,16° К $C_p = 19{,}11$ *кал/моль град*; $S^0 = 38{,}50$ энтр. ед., из которых 1,5 энтр. ед. приходится на долю экстраполяции ниже 15° К. При 269,5° К на кривой теплоемкости обнаружена очень слабая аномалия типа λ-превращения; теплота превращения составляет не более 3 *кал/моль* и энтропия превращения ~0,01 энтр. ед. Причина аномалии не выяснена. В интервале 15—50° К зависимость C_p от T удовлетворяется $T^{1,4}$, т. е. не следует ни закону Дебая, ни пропорциональности T^2, что должно выполняться для слоистых структур (Тарасов В. В., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 111). Это, вероятно, объясняется менее отчетливо выраженной анизотропностью решетки CdJ_2, чем в случае графита и нитрида бора, для которых при низких т-рах C_p пропорциональна T^2 (РЖХим, 1954, 39254). В. К.

3379. Термодинамические свойства трехфтористого азота от 12° К до его точки плавления. Энтропия из молекулярных и спектроскопических данных. Пирс, Пейс (Thermodynamic properties of nitrogen trifluoride from 12°K to its boiling point. The entropy from molecular and spectroscopic data. Pierce Louis, Pace E. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 551—555 (англ.)

Измерена теплоемкость NF_3 от 12 до 144° К. Теплота превращения при 56,62° К найдена равной 361,8 *кал/моль*. Теплота плавления при т-ре тройной точки (66,37° К) равна 95,1 *кал/моль*. Теплота парообразования в нормальной точке кипения (144,15° К) равна 2769 *кал/моль*. Измерена также температурная зависимость давления пара, которая может быть выражена ф-лой $\lg P = -673{,}5828/T + 1{,}869858 \lg T - 0{,}00783355\,T + 4{,}64615$. На основании полученных калориметрич. данных с помощью теоремы Нернста вычислена энтропия NF_3 при 144,15° К, она равна 54,50 энтр. ед., что хорошо согласуется с значением 54,61 энтр. ед., вычисленным из спектроскопич. данных при структурных параметрах, отвечающих пирамидальной модели молекулы. В. У.

3380. Теплоемкость солей аммония под давлением. Злуницын С. А., Тр. Харьковск. инж.-экон. ин-та, 1954, **5**, 125—140

Описаны аппаратура, методика измерения, и приведены данные (в виде таблиц и графиков) о теплоемкости NH_4Cl, NH_4Br и NH_4J при низких т-рах и высоких давлениях (до 1425 *кГ/см²*). Статья полностью повторяет содержание прежних статей автора (Ж. эксперим. и теор. физики, 1938, **8**, 724; 1939, **9**, 72). Результаты (наличие острых максимумов C_p) трактуются в духе теории Л. Д. Ландау о фазовых переходах второго рода. В. У.

3381. Энтальпия и энтропия окиси и гидроокиси лития при высоких температурах. Шомейт, Коэн (High temperature heat content and entropy of lithium oxide and lithium hydroxide. Shomate C. Howard, Cohen Alvin J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 285—286 (англ.)

Измерена энтальпия Li_2O (I) от 424,7 до 1045° К и LiOH (II) от 418,3 до 878,6° К с помощью калориметра, аналогичного описанному (Kelley K. K. и др. Bur. Mines. Tech. Paper, 1946, **686**, 12). Препарат I готовили из чистой (99,9%) Li_2O_2 методом Коэна (Cohen A. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3762). Навеска I выдерживалась в золотой ампуле в токе сухого гелия в течение 24 час. при постепенном повышении т-ры до 550°. Она содержала 0,8% II, на что вводилась поправка при обработке эксперим. данных. Препарат II получался растворением чистого металлич. Li в дистиллированной воде. Тщательно обезвоженный препарат (путем нагревания Li в токе сухого свободного от CO_2 He в течение 24 час. при повышении т-ры до 350°) содержал лишь следы карбоната, поправки на который не вводились. Для выражения изменения энтальпии и энтропии с т-рой найдены ур-ния по методу Шомейта (Shomate C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 928): для I: $H_T - H_{298,16} = 14{,}939\,T + 0{,}00304\,T^2 + 338\,000\,T^{-1} - 5858$ *кал/моль*; $C_p = 14{,}939 + 0{,}00608\,T - 338\,000\,T^{-2}$ *кал/моль град*; $S_T - S_{298,16} = 34{,}398 \lg T + 0{,}00608\,T + 169\,000\,T^{-2} - 88{,}830$ энтр. ед.; для II (крист.): $H_T - H_{298,16} = 11{,}988\,T + 0{,}00412\,T^2 + 226\,700\,T^{-1} - 4701$; $C_p = 11{,}988 + 0{,}00824\,T - 226\,700\,T^{-2}$, $S_T - S_{298,16} = 27{,}603 \lg T + 0{,}00824\,T + 113350.\,T^{-2} - 72{,}035\,T^{-2}$; для II (жидк.): $H_T - H_{298,16} = 20{,}74\,T - 3638$ (744—900° К); $C_p = 20{,}74$; $S_T - S_{298,16} = 47{,}76 \lg T - 116{,}859$. Приведена таблица вычисленных значений энтальпии и энтропии I от 400 до 1050° К и II от 400 до 900° К через каждые 50°. Измерены т-ра плавления II (744,30° К) и теплота плавления II (5010 *кал/моль*). Е. Б.

3382. Энтальпия закиси никеля при высоких температурах. Томлинсон, Домаш, Хэй, Монтгомери (The high temperature heat content of nickel oxide. Tomlinson J. R., Domash L., Hay R. G., Montgomery C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 909—910 (англ.)

В калориметре, аналогичном описанному ранее (Ginnings G. C., Corruccini R. J., J. Research Natl. Bur. Standards, 1947, **38**, 583), определена энтальпия NiO (I) (примесь Si меньше 0,1%) в интервале 0—800°С, причем особенно подробно изучалась температурная область 200—300° С аномалии магнитной восприимчивости (Foex M., La Blanchetais C. H., C. r. Acad. sci., 1949, **228**, 1579) и других свойств I. Обнаружена аномалия теплоемкости с максимумом C_p вблизи 523° К; эта т-ра рассматривается как точка Кюри антиферромагнетика I. Ниже 523° К энтальпия I выражена ур-нием $H_T - H_{273,16} = 0{,}4257T + 1{,}42\cdot10^{-2}T^2 - 1{,}46\cdot10^5T^{-1} - 641{,}3$ *кал/моль* (0,24%), выше 620° К $H_T - H_{273,16} = 12{,}91T - 3494$ *кал/моль* (0,20%). Величины энтальпии I, полученные в данной работе, значительно достовернее данных Капустинского и Новосельцева (Ж. физ. химии, 1938, **11**, 61) Использовав данные по теплоемкости I при низких т-рах (Seltz H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 88), авторы составили таблицы термодинамич. функций I $[H_T - H_0,\ C_p,\ S_T - S_0, -(F_T - H_0)/T]$ в интервале 273,16—1100° К. И. Л.

3383. Термодинамические свойства безводной двойной соли $Li_2SO_4\cdot K_2SO_4$ при высоких температурах. Воскресенская Н. К., Банашек Е. И., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 111—116

Измерено изменение энтальпии $Li_2SO_4\cdot K_2SO_4$ от 350 до 1130° К методом смешения с помощью калориметров, описанных ранее (Аносов В. Я., Воскресенская Н. К., Ж. прикл. химии, 1945, **18**, № 11—12, 638; РЖХим, 1955, 23243). Найдены ур-ния изменения энтальпии $\Delta H_{293,16}^T$, C_p и энтропии $\Delta S_{293,16}^T$ с т-рой. Для твердой фазы: α-модификация: $\Delta H_{293,16}^T = 37{,}93T + 37{,}84\cdot10^{-3}T^2 - 19{,}63\cdot10^4T^{-1} - 13\,825$ *кал/моль* (293,16—695°К); $C_p = 37{,}93 + 75{,}68\cdot10^{-3}T - 19{,}63\cdot10^4\cdot T^{-2}$ *кал/моль · град*; $\Delta S_{293,16}^T = 87{,}34 \lg T + 75{,}68\cdot10^{-3}T + 981{,}65T^{-2} - 238{,}78$ энтр. ед.; β-модификация: $\Delta H_{293,16}^T = 91{,}27T - 30\,318$ *кал/моль* (695—1002° К); $C_p = 91{,}27$ *кал/моль · град*;

$\Delta S^T_{293,16} = 210{,}16 \lg T - 531{,}36$ энтр. ед. Для жидкой фазы $\Delta H^T_{293,16} = 112{,}42T - 37\,350$ *кал/моль* (1002—1300°K); $C_p = 112{,}42$ *кал/моль град*; $\Delta S^T_{293,16} = 258{,}9 \lg T - 633{,}3$ энтр. ед. Теплота превращения ($T_{пр}$=695° K) 2584 *кал/моль*; теплота плавления ($T_{пл}$ =1002° K) 14161 *кал/моль*. Энтропии превращения 3,7 и плавления 14,1 энтр. ед. Увеличение теплоемкости при плавлении, в результате которого она становится больше аддитивной, связывается с изменением структуры соли. Е. Б.

3384. **Непосредственное измерение изотермического коэффициента Джоуля — Томсона для газов. Чарнли, Айлс, Таунли** (The direct measurement of the isothermal Joule — Thomson coefficient for gases. Charnley A., Isles G. L., Townley J. R.) Proc. Roy. Soc., 1953, **218**, № 1132, 133—143 (англ.)

Описывается новая аппаратура для определения изотермич. коэфф. Джоуля — Томсона (и. к. Д — Т), усовершенствованная с целью получения дальнейших сведений о межмолекулярных силах. Исходят из того, что в диапазоне низких давлений имеется возможность определения энергии взаимодействия между молекулами путем эксперим. определения различных коэфф. или других эквивалентных величин, таких как адиабатич коэфф. или и. к. Д—Т, если определение последних производится в достаточно широком диапазоне т-р. Указывается, что для непосредственного определения и. к. Д — Т необходимо точно измерить перепад давлений при протекании газа через дросселирующее устройство, скорость газового потока и кол-во тепла, подведенного к газу для поддержания постоянства т-ры. Необходимо также иметь чувствительный метод, контролирующий изотермичность. Одним из главных преимуществ изотермич. метода является то, что градиент т-р может быть ограничен малой областью и тогда скорость потока и время достижения постоянства т-ры могут быть значительно снижены. Эти требования учтены в конструкции прибора. На установке было произведено определение и. к. Д — Т в интервале т-р 0—45° до 45 *атм* для азота, окиси азота, этилена, углекислого газа. Отмечено, что величины энергий взаимодействия молекул не могут быть получены непосредственно из этих результатов, так как диапазон исследованных т-р очень мал. Однако доказана точность метода и получены результаты, которые хорошо согласуются с результатами, найденными путем измерения адиабат. коэфф. Джоуля — Томсона. Г. А.

3385. **Критическое состояние и его описание уравнением состояния. Бер** (Der kritische Zustand und seine Darstellung durch die Zustandsgleichung. Baehr Hans Dieter), Abhandl. math.-naturwiss. Kl. Akad. Wiss. und Liter., 1953, № 6, 1—101 (нем.)

Излагаются термодинамика крит. состояния и методы его эксперим. изучения. Дается обзор различных теорий крит. состояния, предлагавшихся ранее, и указывается, что феноменологич. описание крит. состояний на основании ур-ния непрерывности и новые молекулярные теории ассоциаций не противоречат друг другу, но ограниченно описывают явления. Рассматриваются различные возможности представления ур-ний состояния в алгебраич. форме; предлагается классификация таких ур-ний. А. А.

3386. **Давление пара $FeBr_2$. Мак-Ларен, Грегори** [The vapor pressure of iron (II) bromide. MacLaren R. O., Gregory N. W.], J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 184—186 (англ.)

Давление пара $FeBr_2$ между 400 и 689° измерено методом потока (приведено описание аппаратуры). Скорость потока сухого Ar (12—40 *м/сек*) устанавливалась капиллярным вентилем. Кол-во $FeBr_2$, увлеченное потоком определялось колориметрированием $Fe(2+)$ в виде комплекса с *о*-фенантролином или титрованием с бихроматом. По эксперим. данным найдено $\lg p_{мм} = -(10294/T) + 12{,}045$, теплота возгонки $\Delta H = 47{,}1 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*. При низких т-рах (350—445°) применен эффузионный метод; для определения коэфф. аккомодации измерения производились в камерах из различных материалов с различной величиной отверстий; совпадение результатов для всех камер показало, что коэфф. аккомодации равен единице. Зависимость давления пара от т-ры представлена ур-нием $\lg p_{мм} = -(10300/T) + 11{,}88$; $\Delta H = 47{,}1 \pm 1$ *ккал/моль*. При т-рах выше 625° (до 909°) давление измерялось манометром с кварцевой диафрагмой; данные выражены ур-ниями: для возгонки $\lg p_{мм} = -(12\,100/T) + 13{,}90$; $\Delta H = 55 \pm 10$ *ккал* (620—689°) и для испарения $\lg p_{мм} = -(6\,912/T) + 8{,}450$; $\Delta H = 31{,}6 \pm 1$ *ккал* (689—909°), откуда теплота плавления равна 15 ± 2 *ккал*. Тройная точка, рассчитанная из данных по давлению пара (691°), согласуется со значением 689 ± 2, полученным при анализе кривой охлаждения. Экстраполяцией найдена т-ра кип. 967°. Признаков диспропорционирования $FeBr_2$ (на Fe и $FeBr_3$) не обнаружено. Л. Б.

3387. **О законах Рауля. Дармуа, Дюмениль** (Sur les lois de Raoult. Darmois Geneviève, m-me, Dumesnil Eugène), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 6, 620—622 (франц.)

Отмечено, что законы тонометрич. $(p_0 - p)/p_0 = n_2/(n_1 + n_2)$ и криометрич. $(\Delta T = [RT^2/JL]\, n_2/n_1)$ не вполне эквивалентны один другому: оба дают сведения о мол. весе растворенного в-ва, но первый, в отличие от второго, дает, кроме того, сведения о мол. весе р-рителя. Показано, на основании эксперим. данных Бренстеда (Brönsted, Z. Physik. Chem., 1910, 68, 693), что парц. давление водяного пара в слабых р-рах H_2SO_4 подчиняется ур-нию $(p_0 - p)/p = 2x_2/(x_2 + 1)$ (x_2 — мольная доля H_2SO_4), выведенному в предположении полной диссоциации H_2SO_4 на 2 иона. Это ур-ние, соблюдающееся при $x_2 = 0{,}02175$, при $x_2 = 0{,}04255$ уже не соблюдается. Н. В.

3388. **Равновесная упругость окислов азота над нитрозами. Черепков И. Ф.**, Хим. пром-сть, 1953, № 10, 14—15

Указано, что причиной расхождения между опытными данными различных авторов, особенно значительного при сравнении нитроз (I), полученных в производстве и приготовленной в лаборатории, является наличие в лабораторной I свободной HNO_3, что резко повышает давление пара окислов азота (II). Измерено равновесное давление II над I, не содержащими свободной HNO_3, в широком интервале изменения состава I и т-ры. Методика измерения описана ранее (Хим. пром-сть, 1950, № 5, 146). На основании полученных данных построена номограмма. Н. Л.

3389. **Равновесие пар — жидкость в бинарных системах: водород с этиленом, этаном, пропиленом и пропаном. Вильямс, Кац** (Vapor liquid equilibria in binary systems. Hydrogen with ethylene, ethane, propylene, and propane. Williams Richard B., Katz Donald L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 12, 2512—2520 (англ.)

Равновесие достигалось циркуляцией паров через жидкую фазу в стальном цилиндре. Т-ра поддерживалась и измерялась с точностью до ±0,56° при −167° и ±0,056° при комнатной т-ре, давление измерялось с точностью до 0,5%. Состав определялся масс-спектрометрически и ИК-спектрометрией (ошибка 3—0,015%). Результаты для бинарных систем: $H_2 - C_2H_4$ (в интервале т-р от 139 до 0° при давл. 176—281 *кГ/см²*), $H_2 - C_2H_6$ (от −153 до 27,8° и 17,6—562,5 *кГ/см²*), H_2 —

— C_3H_6(от —153 до 41,7° и 17,6—562,5 *кГ/см²*). H_2 — — C_3H_8 (от —167 до 41,7° и 17,6—562,5 *кГ/см²*) представлены в виде диаграмм: давление — состав жидкой фазы, давление — состав пара, константа равновесия K— давление и т-ра — давление. Для тройных систем H_2— — C_2H_4 — C_2H_6 и H_2 — C_3H_6 — C_3H_8 равновесие исследовалось при —55,6° и давл. 70,3 *кГ/см²* и 562,5 *кГ/см²*. Эксперим. значения K_{H_2} для тройной смеси определенного состава совпадают со значениями, рассчитанными из K_{H_2} в бинарных смесях. Сопоставление данных по зависимости K_{H_2} от т-ры при 281 *кГ/см²* для 4 систем показало, что растворимость H_2 в углеводородах уменьшается при понижении т-ры. При низких т-рах H_2 больше растворим в олефинах, чем в парафинах, при более высоких — наоборот. При высоких давлениях K углеводорода в системе H_2 — углеводород меньше, чем в CH_4 — углеводород. Авторы указывают на зависимость K_{H_2} от $T_R = T / T_{кр}$ ($T_{кр}$ — крит. т-ра углеводорода, T — т-ра в системе). Л. Б.

3390. **Равновесие жидкость — пар в системах изобутанол — *н*-бутанол, метанол — *н*-бутанол и диэтиловый эфир — *н*-бутанол. Кей, Донем** (Liquid — vapour equilibria in the iso-butanol — n-butanol, methanol — n-butanol and diethyl ether — n-butanol systems. Kay W. B., Donham W. E.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 1, 1—16 (англ.; резюме франц.)

В интервале от т-р кипения при атмосферном давлении до крит. т-р и давлений определены давление пара, равновесные конц-ии и плотности жидкости и пара чистых компонентов и смесей в бинарных системах изобутанол — *н*-бутанол (I), метанол — I и диэтиловый эфир — I. Определены также крит. т-ры и давления чистых компонентов и смесей. Эксперим. данные приводятся в виде таблиц и графиков. Путем сопоставления величин $K = y / x$ (y и x — конц-ии компонента в паре и в жидкости), найденных по эксперим. данным и рассчитанных по ур-ниям для идеальных р-ров, определены отклонения бинарных систем от идеального поведения. При низких давлениях системы приближаются к идеальным; с увеличением давления возрастает величина отклонений. I обнаруживает наименьшее отклонение от идеального поведения в системе изобутанол — I и наибольшее в системе диэтиловый эфир — I. В. К.

3391. **Азеотропная смесь четыреххлористый углерод — уксусная кислота. Влияние давления на состав азеотропной смеси. Хотон** (Carbon tetrachloride/acetic acid azeotrope. The effect of pressure on the composition of the azeotrope. Haughton C. O.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 2, 97—99 (англ.)

Путем ректификации в колонке смесей различного состава определены т-ры кипения (от 90 до 18,7°) и составы (от 3 до 0,72 вес.% CH_3CO_2H) азеотропных смесей CCl_4 и CH_3CO_2H при давлениях от 1400 до 90 *мм* рт. ст. В. К.

3392. **Отставание во времени спонтанного образования ядер конденсации. Вакесима** (Time lag in the self-nucleation. Wakeshima Hiromu), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 9, 1614—1615 ; J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 5, 374—380 (англ.)

Решается нестационарная задача спонтанного образования ядер конденсации на основе общего дифференциального ур-ния Зельдовича — Френкеля (Зельдович Я. Б., Ж. эксперим. и теор. физики, 1942, 12, 525, Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей. М., изд-во АН СССР, 1945, стр. 359) для скорости образования зародышей. При некоторых упрощающих предположениях показано, что: 1) скорость образования ядер несколько меньше скорости, полученной ранее для нестационарного процесса (Probstein R. F., J. Chem. Phys., 1951, 19, 619), но имеет тот же порядок величины; 2) если ввести эффективное время отставания, то для обычных условий образования ядер оно получается равным $\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ сек. Таким образом, отставание во времени образования не может быть причиной расхождений между теорией и опытом, наблюдаемых для быстрых нестационарных процессов образования ядер во влажном воздухе при сверхзвуковых скоростях. Л. Р.

3393. **Об особенностях теплообмена при сублимации льда в вакууме. Гухман А. А., Ермакова Е. А.,** Ж. техн. физики, 1953, 23, № 8, 1367—1378

Изучение сублимации льда проводилось на установке, состоящей из сублиматора с куском льда, подвешенного на пружинных весах, и конденсатора, где производились охлаждение и конденсация паров при непрерывной откачке насосом. Измерялись т-ра льда в разных точках, т-ра в конденсаторе и давление пара в системе. За ходом испарения следили по убыли веса льда. Получены кривые сублимации при различной т-ре конденсации (—28° и —70°) и при постоянном давлении в сублиматоре (0,5 *мм* Hg). Из опыта следует, что испарение протекает с постоянной скоростью. Найдено, что скорость сублимации обратно пропорциональна давлению. Для данного давления скорость сублимации тем выше, чем ниже т-ра конденсации. Процесс проходит без отвода тепла вглубь образца. Во всех случаях найдено, что т-ра куска льда на несколько градусов превышает равновесную т-ру сублимации, отвечающую давлению в камере, т. е. имеет место перегрев образца. Наблюдаемая интенсивность испарения в 10^3 раз превосходит расчетную. В пространстве сублиматора происходит сложное интенсивное движение пара в связи с бурным его выделением. Пока еще преждевременно предлагать общие колич. соотношения для теплоотдачи, но можно приблизительно считать, что коэфф. теплоотдачи составляет 20—30 *ккал/м²час град* и, следовательно, на несколько порядков превосходит значения при расчете по обычным ф-лам. Л. Р.

3394. **Исследование процесса замерзания переохлажденной воды. Оути** (過冷却水の凍結機構の研究. 大内浩), 氣象集誌, Кисё сюси, J. Meteorol. Soc. Japan, 1954, Ser. II, 32, № 5—6, 119—128 (япон.; резюме англ.)

Теоретическое исследование процесса замерзания переохлажденной воды проведено на основе следующих допущений: 1) свободная энергия в промежутке между водой и льдом выражается соотношением $\alpha - kT \cdot \ln 2$, где $\alpha = {}^1/_2$ {(внутренняя энергия воды на молекулу) — (внутренняя энергия льда на молекулу)} = ${}^1/_2$ {(теплота испарения льда на молекулу) — (теплота испарения воды на молекулу)}; 2) замерзание начинается с образования ледяного ростка в форме гексагональной призмы, главная ось которой перпендикулярна к поверхности зародыша, считая, что росток получается на поверхности «зародыша замерзания» в переохлажденной воде; 3) росток льда вырастает на тех частях поверхности зародышей, где может происходить адхезия молекул, лежащих на основании ледяной призмы. Размер ледяной призмы растет до радиуса действия адхезионных сил, который может быть вычислен из структурных данных обеих решеток. Найдены следующие величины: а) увеличение свободной энергии ΔF, обусловленное образованием ледяного ростка; б) т-ра, при которой будет образовываться росток данного размера, согласно условиям $\partial (\Delta F) / \partial l = 0$; $\partial (\Delta F) / \partial x = 0$, где l — средний радиус ростка в числе молекулярных слоев, x — длина ростка в тех же единицах, в) скорость образования зародышей ростков в водяной капле; г) максим. радиус ростка по структурным данным решеток различных в-в. Вычисленные значения т-ры

согласуются с крит. т-рами образования ледяного кристалла, наблюдавшимися в камере расширения (—41°, —32° и др.), а также с т-рами начала замерзания переохлажденной водяной капли с различными сортами ядер (AgJ, PbJ_2, CdJ_2, $NaNO_3$, CuJ, NH_4J, KJ, $NaCl$, MgO, NaF, CdO, J_2, CsJ) по данным многих авторов. Автор считает, что т-ра —41° соответствует образованию ростка из 6 или 24 молекул в капле переохлажденной воды. Т-ра —32° соответствует эвтектич. точке тонкого слоя р-ра $NaCl$, который окружен вновь сконденсированной водой и который обволакивает кристалл $NaCl$, служащий центром замерзания. Л. Р.

3395. Влияние ионов на процессы образования зародышей в жидкостях. I. Жидкости в устойчивом термодинамическом равновесии. Мартелли (Influence of ions on the nucleation processes in liquids. I. Liquids in stable thermodynamical equilibrium. Martelli G.), Nuovo cimento, 1954, **12**, № 2, 250—259 (англ.; резюме итал.)

Известно (Glaser D. A., Phys. Rev., 1952, **87**, 665; РЖФиз, 1954, 3522), что сильная ионизация, которой подвергнута жидкость в состоянии метастабильного равновесия, вызывает резкие нарушения последнего вследствие образования центров разрыва. Теор. изучено влияние ионизации на процесс образования зародышей пузырьков пара в жидкостях, находящихся в устойчивом термодинамич. равновесии. Оценен вклад, вносимый электрич. зарядом в общую энергию заряженного пузырька, содержащего данное кол-во ионов. Отсюда получается условие равновесия заряженного пузырька. Показано, что работа обратимого процесса образования пузырька как функция его радиуса проходит через минимум в случае, когда пузырек заряжен. Обсуждение этого результата приводит к выводу, что ионизация дает увеличение числа устойчивых пузырьков, вследствие чего общее число пузырьков в жидкости возрастает, пока статистич. равновесие между ионизацией и рекомбинацией ионов обоих знаков еще не достигнуто. Показано, таким образом, что ролью ионизации в процессе образования зародышей в жидкостях пренебрегать нельзя. Л. Р.

3396. Растворимость водорода в уране при низких давлениях. Матро (Low pressure hydrogen solubility in uranium. Mattraw H. C.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 93—94 (англ.)

Измерена растворимость H_2 в порошкообразном уране при 295° и при давл. $P_{H_2} = 26—150$ μ рт. ст. Найдена зависимость $S = K\sqrt{P}$, где S — растворимость в *см*³ H_2 на 1 *г* урана, P — давление в μ рт. ст., K — константа, равная при 295° $3{,}30 \pm 0{,}22 \cdot 10^{-3}$. Опыты при других т-рах показывают, что теплота растворения H_2 в α-уране равна ~—13 (для бесконечно разб. р-ра) и ~— 20 *ккал/моль* H_2 (для состава, отвечающего началу выделения UH_3), в противоположность β- и γ-урану, для которых она положительна. В. Ф.

3397. Термическое разложение перхлората аммония. I. Введение, эксперимент, анализ газообразных продуктов и опыты по термическому разложению. Беркумшоу, Ньюман (The thermal decomposition of ammonium perchlorate. I. Introduction, experimental, analysis of gaseous products, and thermal decomposition experiments. Bircumshaw L. L., Newman B. H.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A227**, № 1168, 115—132 (англ.)

Термическое разложение NH_4ClO_4 исследовалось в интервалах 220—280° и 380—450°. При низшей т-ре — в вакууме, при высокой, чтобы избежать сублимации,— под небольшим заданным давлением N_2. Описаны техника эксперимента по определению степени термич. разложения и хим. анализ продуктов диссоциации. Степень разложения NH_4ClO_4 определялась по росту в процессе разложения давления образующихся газов (N_2 и O_2). Остальные газообразные продукты конденсировались в ловушке, помещенной в жидкий кислород, и затем анализировались. NH_4ClO_4 при нагревании до 300° в вакууме или в токе инертного газа разлагается только на 28—30%, твердый остаток приобретает аморфную пористую структуру и обладает способностью к сублимации, но теряет способность к термич. разложению. Разложение NH_4ClO_4 в этом интервале т-р идет в твердой фазе. Обнаружено, что остаток от термич. разложения перхлората аммония, имеющий тот же хим. состав NH_4ClO_4, полностью разлагается при нагревании при 400° и наличии в системе небольшого кол-ва инертного газа для предотвращения сублимации. Обработка пористого остатка от разложения NH_4ClO_4 парами р-рителей (H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3OCH_3) переводит его снова в кристаллы, способные к дальнейшему разложению при низкой т-ре (220—300°). Исследовано влияние на термич. разложение NH_4ClO_4 ряда факторов: 1) перехода NH_4ClO_4 при 240° из ортомбич. решетки в куб., 2) введения в реагирующую смесь ряда примесей, могущих рассматриваться, как промежуточные продукты разложения, 3) добавления некоторых металлич. окислов (Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, MnO_2), действующих каталитически. Г. Р.

3398. Химическая реакционноспособность и термодинамические свойства некоторых углеводородов. Реакции изомеризации и термического разложения. Киреев В. А., Успехи химии, 1954, **23**, № 8, 921—942

На основании имеющихся данных по термодинамич. свойствам углеводородов сделаны обобщения в отношении термодинамики р-ций изомеризации и термич. разложения некоторых углеводородов. В соответствии с ур-нием $-\Delta Z / T = R \ln K = \Delta S - \Delta H / T$ течение р-ции и положение равновесия определяются изменением двух факторов — энергетического ($\Delta H / T$) и энтропийного (ΔS). Уменьшение Z при р-ции может происходить как за счет выделения энергии (убыль H), так и за счет роста энтропии. Выделение энергии связано с взаимодействием частиц (стремление к агрегации), рост энтропии — с дезагрегацией (напр., с увеличением объема). Так как теплоты образования углеводородов с нормальной цепью меньше, чем их изомеров, то первые менее устойчивы, но по энтропии они более устойчивы, а ввиду того, что с ростом т-ры относительное влияние энтропийного фактора ($T\Delta S$) в величине ΔZ растет, то с т-рой возрастает и относительная устойчивость нормальных углеводородов. Рассмотрение этих соотношений проведено на примере бутанов, октанов и гексанов. Сопряжение связей (рассмотрены бутадиены и пентадиены) и циклизация (изомерные *н*-пентан и циклопентан, а также углеводороды с 6 и 7 углеродными атомами) сильно повышают устойчивость углеводорода по сравнению с изомерными ему углеводородами за счет энергетич. фактора (при сопряжении связей выделяется 12,8 *ккал/моль*), особенно при невысоких т-рах. С ростом т-ры увеличивается устойчивость разветвленных углеводородов благодаря наличию у них большей энтропии в связи с меньшей симметрией. На примере сопоставления относительного содержания пропилбензола и его изомеров в равновесной газообразной смеси показано, что для ароматич. углеводородов при низких т-рах основная роль принадлежит энергетич. фактору (наибольшее кол-во тепла выделяется при образовании наиболее симметричного изомера — мезитилена, хотя он обладает наименьшей энтропией по сравнению с метилэтилбензолом и особенно пропилбензолом). При повышении т-ры относительное содержание изомеров выравнивается вследствие усиления роли энтропийного фактора. На примере термич. разложения этана $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$ показано, что с ростом т-ры

относительно сильнее уменьшается устойчивость углеводородов с большим содержанием водорода. Тепловой эффект этой р-ции неблагоприятен для ее протекания и мало меняется с т-рой. Однако р-ция идет с увеличением объема, что приводит к значительному по величине и благоприятному по знаку изменению энтропии, а потому уже при 1060° K в газообразной смеси начинает преобладать этилен, а при 1385° K — ацетилен. На примере изомерных соединений показано влияние структуры на величину энтропии. Т. Р.

3399. **Новый метод изображения равновесия четырехкомпонентных систем. Холло, Эмбер** (Quaternеr rendszerek új ábrázolási módszere. Holló János, Ember György), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kem. technol. tanszekenek évk., 1952, III—1954, VIII (1954), 54—67 (венг.; резюме русс., англ.)

Приведен обзор существующих методов изображения четверных систем. Предложено для изображения состава четверной системы использовать две проекции тетраэдра, лежащие на взаимно перпендикулярных плоскостях и позволяющие однозначно производить расчеты конц-ий путем соответствующих построений. Н. Д.

3400. **Двойные системы $NOCl - AlCl_3$. Хаутграф, Рос** (The binary system of nitrosyl chloride with aluminium chloride. Houtgraaf H., Roos A. M. de), Recueil trav. chim., 1953, **72**, № 11, 963—977 (англ.)

Исследована диаграмма плавкости $NOCl - AlCl_3$. Кривая ликвидуса имеет ясно выраженный максимум при составе 1 моль NOCl на 1 моль $AlCl_3$. Конгруэнтная точка плавления соединения $NOCl \cdot AlCl_3$ равна 180°. Из кривой плавления $NOCl \cdot AlCl_3$ вычислена теплота плавления ~ 2 *ккал/моль* в предположении, что степень диссоциации соединения при плавлении мала. Метод приготовления $NOCl \cdot AlCl_3$ описан ранее (РЖХим, 1955, 48282). В высоком вакууме это соединение сублимируется, не разлагаясь. Найдено другое соединение с инконгруэнтной точкой плавления $2NOCl \cdot AlCl_3$ (точка перехода 17,5°). Найдена область расслаивания в жидкой фазе между 84 и 99 мол.% $AlCl_3$ [т-ра трехфазного равновесия $AlCl_3$ (Тв) $+ L_1 + L_2 \sim 195,2°$]. Отмечается трудность точного определения точки плавления $AlCl_3$, которая может быть объяснена превращением ионной решетки в молекулярную. В. С.

3401. **Двойные системы четыреххлористый селен — хлористый алюминий и четыреххлористый теллур — хлористый алюминий. Хаутграф, Ранг, Волбрахт** (The binary system of selenium tetrachloride with aluminium chloride and of tellurium tetrachloride with aluminium chloride). Houtgraaf H., Rang H. J., Vollbracht L.), Recueil trav. chim., 1953, 72, № 11, 978—988 (англ.)

Изучены диаграммы плавкости двойных систем $SeCl_4 - AlCl_3$ (от 0 до 50 мол.% $SeCl_4$) и $TeCl_4 - AlCl_3$. В обеих системах обнаружены соединения состава 1 : 1; т. пл. $SeCl_4 \cdot AlCl_3$ 163,8°, $TeCl_4 \cdot AlCl_3$ 149,3°. Последнее соединение перегоняется в высоком вакууме без разложения. В системе $SeCl_4 - AlCl_3$ эвтектической точке отвечает т-ра 100° и 34,8 мол.% $SeCl_4$. В системе $TeCl_4 - AlCl_3$ две эвтектические точки: при 108° и 37,5 мол.% $TeCl_4$ и при 114° и 60,5 мол.% $TeCl_4$. Указанным ранее способом (см. реф. 3400) вычислены приближенные значения теплот плавления обоих соединений, равные 3,5 — 4 *ккал/моль*. С. К.

3402. **Сингулярная необратимо-взаимная система с расслоением из хлоридов и сульфатов лития и таллия. Бергман А. Г., Шолохович М. Л.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 3, 451—458

Диаграмма ликвидуса тройной взаимной системы Li, Tl ‖ Cl, SO_4, изученной авторами визуально-политермич. методом, представлена пятью полями кристаллизации, из которых одно принадлежит соединению $Li_2SO_4 \cdot Tl_2SO_4$ (I), конгруэнтно плавящемуся (577°) в двойной системе и инконгруэнтно — в тройной. Линии совместной кристаллизации компонентов системы сходятся в трех нонвариантных точках (состав в экв.%): 1) эвтектич. E_1 326°, 65% Tl_2Cl_2 (II), 1% Li_2SO_4 (III) 34% Li_2Cl_2 (IV); эвтектич. E_2: 330°, 66% II, 3% III и 31% Tl_2SO_4 (V); 3) переходная P; 338°; 68% II, 2% III и 30% V. Стабильному триангулирующему сечению отвечает сечение II—III, компоненты которого имеют ограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии. Линия совместной кристаллизации II и III проходит под областью расслаивания и представляет собой прямую, по которой проходит четырехфазный монотектич. процесс. Хребет в поле кристаллизации I с понижением т-ры становится полусингулярным. Е. Б.

3403. **Необратимо-взаимная система из хлоридов и сульфатов лития и стронция. Голубева М. С., Бергман А. Г.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 458—463

Исследован визуально-политермич. методом ликвидус системы Li, Sr ‖ Cl, SO_4. Все двойные системы эвтектич. Из них система $SrCl_2 - SrSO_4$ изучена впервые: эвтектика E при 762° и 14 мол.% $SrSO_4$. Диаграмма ликвидуса тройной системы представлена четырьмя полями кристаллизации. Квадрат состава системы триангулируется диагональным стабильным сечением $Li_2Cl_2 - SrSO_4$ на две простые тройные системы: 1) $Li_2Cl_2 - Li_2SO_4 - CaSO_4$; E_1 при 457°; 2) $Li_2Cl_2 - CaSO_4 - CaCl_2$; E_2 при 454° (состав эвтектических точек не приведен). Направление сдвига р-ции обмена в системе не соответствует условному термич. эффекту. Сходство диаграммы ликвидуса систем Li, Sr ‖ Cl, SO_4 и Li, Co ‖ Cl, SO_4 (РЖХим, 1955, 34031) авторы объясняют близостью значений величин радиусов ионов Ca и Sr при наличии одинакового заряда и аналогичного строения из внешних электронных слоев. Е. Б.

3404. **Растворимость системы $BaCl_2 - K_4[Fe(CN)_6]H_2O$. Рахимов Х. Р., Садыкова Г. Я.**, Докл. АН УзССР, 1954, № 10, 37—41 (резюме узб.)

Изучены растворимость и уд. вес в системе $BaCl_2 - K_4[Fe(CN)_6]H_2O$ при 25°. Выделены кристаллы конгруэнтно растворимой двойной соли состава $BaK_2[Fe(CN_6)] \cdot 3H_2O$, одноосные, тетрагональной системы, показатель преломления 1,626. С. Р.

3405. **Двойные соли в системах: $Ca(NO_3)_2 - KNO_3 - H_2O$, $Ca(NO_3)_2 - RbNO_3 - H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 - CsNO_3 - H_2O$. Сарновский, Кравчик, Зыгадло** [Sole podwójne w układach: $Ca(NO_3)_2 - KNO_3 - H_2O$, $Ca(NO_3)_2 - RbNO_3 - H_2O$ i $Ca(NO_3)_2 - CsNO_3 - H_2O$. Sarnowski M., Krawczyk J., Zygadło J.], Przem. chem., 1955, **11**, № 4, 171—174 (польск.; резюме русс., англ.)

Методом изотермич. кристаллизации в эксикаторе над $CaCl_2$ при 16—18° выделены и подвергнуты кристаллооптич. изучению двойные соли $Ca(NO_3)_2 \cdot KNO_3 \cdot 3H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot RbNO_3 \cdot 3H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 2CsNO_3 \cdot 2H_2O$. Состав этих солей определялся методом Шрейнемакерса и аналитически. Е. Б.

3406. **Изотермы растворимости 0 и 55° системы Ca, Mg ‖ CO_3, $SO_4 - H_2O$. Янатьева О. К.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, 26, 266—269

Исследована растворимость в системе Ca, Mg ‖ CO_3, $SO_4 - H_2O$ в области насыщения р-ров доломитом $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ при 0 и 55°, что вместе с данными при 25°, полученными автором ранее (Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1952, 20, 252), позволяет построить политерму растворимости при $P_{CO_2} \sim 1$ *атм*. На основании приведенных эксперим. данных для 25 р-ров установлено, что в изученном интервале т-р в этой области системы

доломит находится в парагенезе с гипсом, кальцитом и магнезитом. Н. Д.

3407. **Система окись лития — борный ангидрид — вода. Реберн, Гейл** (The system lithium oxide—boric oxide—water. Reburn, William T. Gale William A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 19—24 (англ.)

Представлены изотермы для тройной системы Li_2O — B_2O_3 — H_2O при т-рах от 10 до 80°. Приведены данные по растворимости для двойных систем $Li_2B_4O_7$ — H_2O и $LiBO_2$ — H_2O при т-рах от 0 до 100° и для двойной системы $Li_2B_{10}O_{16}$ — H_2O при т-рах от 45 до 80°. $Li_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$ растворяется инконгруэнтно, устойчив при т-рах выше 40,5°. Показаны области существования соединений $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ и $LiBO_2 \cdot 2H_2O$, не указанных в литературе. Е. Б.

3408. **Изучение реакций в твердом состоянии системы TiO_2 — Cr_2O_3 — Al_2O_3 при высоких температурах. Амлен** (Étude des réactions dans l'état solide à hautes températures, du système TiO_2—Cr_2O_3—Al_2O_3. Hamelin Michelle, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 79—81 (франц.)

Изучена тройная система TiO_2 — Cr_2O_3 — Al_2O_3 в твердом состоянии. Нагревание смеси окислов производилось от 10 мин. до 3 час. при т-рах от 1400 до 1600°. Приводится диаграмма тройной системы (3-часовой обжиг при 1600°). На основании рентгенографич. анализа и исследования под поляризационным микроскопом продуктов р-ций авторы приходят к выводам, что в указанной тройной системе: 1) не образуется определенное тройное соединение, 2) выделены две новые фазы, одна из которых Y, вероятно, является твердым тройным р-ром и вторая W, образующаяся при добавке Al_2O_3 (1—4 мол.%) к смеси $TiO_2 + Cr_2O_3$, может быть или также твердым тройным р-ром или молекулярным соединением $TiO_2 \cdot Cr_2O_3$, образование которого катализируется Al_2O_3. Фаза W встречается во многих областях тройной диаграммы. Т. Ш.

3409. **Плотности тройной системы азотная кислота — азотноватый ангидрид — вода. Спрейг, Кауфман** (Densities of ternary system nitric acid — dinitrogen tetroxide — water. Sprague Robert W., Kaufman Ethel), Industr. and. Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 458—460 (англ.)

Дилатометрическим методом в интервале 35—65° измерены плотности тройной системы HNO_3 — N_2O_4 — H_2O, которая содержит более 75 вес.% HNO_3. Плотность смеси линейно зависит от ее состава ($\rho = f(c)$) для смесей, содержащих все три компонента. Для смесей $HNO_3 + H_2O$ кривая $\rho = f(c)$ носит S-образный характер, а для смесей $HNO_3 + N_2O_4$ имеет параболич. форму. Получены эмпирич. ф-лы, связывающие плотность смеси с т-рой и составом. При пользовании ф-лами наименьшее расхождение с опытными данными (0,0005 $г/см^3$) наблюдается у смесей с содержанием >4,5 вес.% N_2O_4. При уменьшении содержания N_2O_4 в смеси до нуля и одновременном увеличении содержания воды до 20 вес.% (смесь $HNO_3 + H_2O$) это расхождение достигает 0,009 $г/см^3$. Вычисленные значения плотности согласуются в пределах 0,001 $г/см^3$ с данными других авторов. С. Б.

3410. **Физико-химический анализ системы аллиловое горчичное масло — этиловый спирт. Козленко Ф. Н., Мискиджьян С. П.**, Ж. общ. химии, 25, № 1, 35—40

Исследование системы аллиловое горчичное масло—этиловый спирт проводилось с целью выяснения характера электролитич. диссоциации в неводных системах. Изотермы вязкости, плотности, поверхностного натяжения, показателя преломления и электропроводности указывают на образование соединения $C_3H_5NCS \cdot 2C_2H_5OH$. При длительном стоянии электропроводность смесей возрастает от $16 \cdot 10^{-5}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$ (через 2 месяца) до $100 \cdot 10^{-5}$ $ом^{-1} см^{-1}$ (через 8 месяцев). Высокая проводимость связана с диссоциацией $C_3H_5NCS \cdot 2C_2H_5OH$, дающего анион CNS^-, обнаруженный качеств. р-циями. Л. Р.

3411 К. **Термодинамические свойства воздуха и продуктов сгорания топлив. Ривкин С. Л.** М.—Л., Госэнергоиздат, 1955, 40 стр. с граф., 2 р. 85 к.

3412 К. **Курс термодинамики. Микрюков В. Е.** М., Изд-во МГУ, 1955, 248 стр. с черт., 10 р. 95 к.

3413 Д. **Исследование диэлектрической проницаемости двойных жидких систем в критической области. Азимов М.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., МГУ. М., 1955

См. также: Фазовые переходы 3216, 3221, 3222, 3232, 3233, 3247, 3248, 3289, 3291. Термохимия 3601. Термодинамика: кристаллов 3241; аморфных тел, жидкостей и газов 3311, 3312, 3327, 3347. Ур-ния состояния 3313, 3323, 3325. Равновесия 3418, 3419, 3653—3656, 3658, 3659. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 3217, 3224, 3277, 5721; неорганич. 3464, 3509, 3625; органич. 3345, 3530, 3597, 3638, 3644, 3651, 3652, 3660. Приборы 4286. Др. вопр. 3147, 3191, 3326, 3549, 3621, 3674, 4024, 4027, 4769, 5460, 5845, 5848

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

3414. **Теория скорости реакции. Гомогенные реакции. Гарвин** (Rate theory and homogeneous reactions. Garvin David), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 2, 594—599 (англ.)

Годичный обзор. Библ. 138 назв. Х. Б.

3415. **Молекулярный перенос жидкостей. Джонсон** (Molecular transport properties of fluids. Johnson Ernest F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 2, 599—604 (англ.)

Годичный обзор. Библ. 91 назв. Х. Б.

3416. **О начальной скорости в системе из двух последовательных конкурирующих реакций. Иверно** (Sur la vitesse initiale dans un systéme de deux réactions consécutives concurrentes. Yvernault Théophile), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1290—1292 (франц.)

Рассмотрена начальная скорость следующей системы двух р-ций второго порядка: A + R → B + D; A + + B → E. Х. Б.

3417. **Кинетика быстрых реакций, состоящих из двух пар последовательных стадий второго порядка. Хиггинс, Вильямс** (Kinetics of rapid reactions involving two pairs of consecutive second order steps. Higgins H. G., Williams E. J.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 3, 195—206 (англ.)

Рассмотрена кинетика системы р-ций: A + B → AB, AB + B→BAB, A + B→BA, BA + B→BAB. A реагирует с B двумя способами с образованием изомеров AB и BA, каждый из которых способен реагировать с B, образуя BAB. Х. Б.

3418. **Химическая кинетика и равновесие. Закон целых показателей степеней в кинетике. Кристиансен.** (Chemical kinetics and equilibrium. The law of integral powers in kinetics. Christiansen J. A.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1612 (англ.)

Автор, исходя из трех принципов: 1) кинетика является более фундаментальной, чем (равновесная) термодинамика, и поэтому условия равновесия должны выводиться из кинетики; 2) показатели степеней конц-ий (активностей), входящих в выражения для скорости элементарных р-ций, всегда являются целыми числами

и 3) принципа микроскопической обратимости, считает ошибочной точку зрения Манеса (Manes и др., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1355) о том, что в выражении $p_+^q = p_-^q$ показатель q может быть любым числом, в частности дробью (p_+ и p_- — составленные по закону действия масс произведения, соответствующие левой и правой частям ур-ния хим. р-ции в состоянии равновесия). З. В.

3419. Ответ на письмо Кристиансена «Химическая кинетика и равновесие». Мейнс, Хофер, Уэллер (Reply to Christiansen's letter «Chemical Kinetics and Equilibrium». Manes Milton, Hofer L. J. E., Weller Sol), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 9, 1612—1613 (англ.)

Дискуссионная статья (см. реф. 3418). Авторы считают, что показатели степени при p_+ и p_- могут быть равными $^1/_2$. З. В.

3420. Исправление к статье «Квантовомеханическое уравнение скорости химической реакции». Ясумори, Фуэки (Erratum. Yasumori Iwao, Fueki Kenji), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 398 (англ.)

В статье и реферате (РЖХим, 1955, 13372) ошибочно записаны: 1-й член ур-ния (1) — $(h^2/2m)(d^2/d\rho^2)$ и выражение $E_c / \cos h^2 (\pi r / 1)$. Должно быть $-(h^2/2\mu) \times (\partial^2/\partial r^2)$ и $E_c / \cos h^2 (\pi r / l)$. Э. Б.

3421. Температурные градиенты в реакционных системах. Бенсон (Temperature gradients in reacting systems. Benson Sidney W.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 1, 46—50 (англ.)

Для стационарных р-ций, протекающих в сферич. сосудах, учитывается теплопередача только теплопроводностью. Выведены ф-лы для расчета трех параметров (в предположении, что т-ра на стенке сосуда задана и постоянна): $\Delta T_м$ — температурного градиента между центром сферы и стенками сосуда, $\Delta T_{ср}$ — среднего по объему сосуда температурного градиента и τ — времени, необходимого для установления $\Delta T_м$. $\Delta T_м = RHr_0^2/6K$, $\Delta T_{ср} = RHr_0^2/15K$, $\tau = \rho C_v r_0^2/\pi^2 K$ (R — скорость р-ции, H — теплота р-ции, r_0 — радиус сосуда, K — коэфф. теплопроводности, ρ — плотность, C_v — теплоемкость при постоянном объеме). Температурные градиенты для обычных р-ций, протекающих в жидкой фазе, пренебрежимо малы, а в газовой фазе составляют величины порядка 2° и выше. При учете теплопередачи свободной конвенцией $\Delta T_{ср} = RHr_0/3h$, где h — средний коэфф. теплопередачи. Н. С.

3422. Кинетика изотопного обмена. Изотопный обмен в динамических условиях. Рогинский С. З., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 5, 939—942

Рассмотрена кинетика изотопного обмена в незамкнутом потоке для случая эквивалентности всех обменивающихся атомов в молекуле. Обычное ур-ние 1-го порядка для кинетики обмена в статич. условиях остается в силе, если заменить в нем время от начала опыта временем контакта потока в реакционном сосуде. Изучение обмена в динамич. условиях позволяет находить кинетику и выяснять механизм таких быстрых обменных р-ций, для которых неприменим статич. метод. Этих возможностей не дают опыты в циркулирующем замкнутом потоке, которые по кинетике приближаются к статич. условиям. А. Б.

3423. Решение кинетических уравнений для ферментных реакций с помощью преобразования Лапласа. Ян Цзя-чжи (Solution of enzyme kinetics by the reversion method. Cui a-Chih Yang), Arch. Biochem. and Biophys., 1954, 51, № 2, 419—427 (англ.)

Описан метод нахождения приближенных решений систем кинетич. ур-ний типа $dx_i/dt + \Sigma_{r=1}^n k_{ir} x_r = \Sigma_{r=1}^m \times \Sigma_{s=1}^n a_{irs} x_r x_s$, описывающих, в частности, ферментные р-ции. Функции x_i ищутся в виде разложений типа $x_i = \lambda_i x_i' + \lambda_i^2 x_i'' + \lambda_i^3 x_i''' + \ldots (i = 1, 2 \ldots n)$, где λ_i — параметры, зависящие от начальных условий; x_i удовлетворяют системе $dx_i'/dt + \Sigma_{r=1}^n k_{ir} x_r' = 0$, x_i'' удовлетворяют системе неоднородных линейных ур-ний $dx_i''/dt + \Sigma_{i=1}^n k_{ir} x_r'' = \Sigma_{r=1}^n \Sigma_{s=1}^n a_{irs} x_r' x_s'$ и т. д. Решения этих систем находятся с помощью преобразования Лапласа, применяемого ко всем функциям x_i', x_i'': $X_i' = s\int_0^\infty e^{-st} \times x_i' \, dt$ и т. д., причем для отыскания образа преобразования Лапласа от произведений вида $x_r' x_s'$ используется ф-ла $\int_0^\infty e^{-st} x_i x_k \, dt = A_k X_i (s + s_k)$ (предполагается, что $X_k = A_k / s + s_k$). Изложенный метод иллюстрируется спец. примером расчета кинетики ферментной р-ции E + S → ES, ES → E + P (E — фермент). Расчет произведен в третьем приближении (включая x_i'''). Сравнение с результатами численного интегрирования показывает, что найденная описанным методом ф-ла дает хорошую точность на всей стадии р-ции. Метод применим только для стационарных р-ций, для которых используемые разложения достаточно быстро сходятся. Ю. С.

3424. Стерические факторы обратимой реакции связывания атомарного водорода пропиленом. Степухович А. Д., Брусиловская Ю. С., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, 36, 41—49

На основании геометрич. моделей и частот колебаний молекул пропилена и пропана методом переходного состояния рассчитаны стерич. факторы S обратимой р-ции $(CH_3)_2CH \rightleftarrows C_3H_6 + H$. Для р-ции между $H + C_3H_6$ вычисленное значение S хорошо согласуется с найденным экспериментально (Melwille H. W., Robb J. C., Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 445). Из констант скоростей прямой и обратной р-ций и константы равновесия, вычисленной по приближенному ур-нию Нернста, авторы находят величину трансмиссионного коэфф. для распада $(CH_3)_2CH$. Большая величина энергии диссоциации $(CH_3)_2CH$ является причиной его устойчивости при высоких т-рах. А. С.

3425. Стерические факторы элементарных обратимых реакций взаимодействия H-, CH_3-радикалов с простейшими олефинами. Степухович А. Д., Этингоф Е. И., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 5, 815—818

Методом активированного комплекса при сделанных ранее допущениях (РЖХим, 1955, 28490) вычислены стерич. факторы (СФ) для прямых и обратных р-ций атомов H и радикала CH_3 с C_2H_4, C_3H_6 и C_4H_8. Результаты расчета показывают, что СФ в р-циях отрыва атома H от молекулы олефинов при помощи атома H имеют один и тот же порядок величины, равный 10^{-3}; СФ обратных р-ций имеет порядок 10^{-4}. Переход от атома H к радикалу CH_3 приводит к снижению СФ на 2—3 порядка. Заметна тенденция к уменьшению СФ при переходе к более сложным молекулам. СФ обратных р-ций имеют приблизительно такую же величину, как и в случае прямых р-ций. Из значений СФ следует, что при высоких т-рах радикалы CH_3 не так активны, как атомы H, и могут конкурировать с последними лишь при условии, что р-ции с участием CH_3-радикалов имеют энергию активации, на 8—10 *ккал/моль* более низкую, чем аналогичные р-ции с H-атомами. СФ для р-ций сложных радикалов с простыми молекулами имеют более низкие значения, чем СФ р-ций простых радикалов со сложными молекулами. А. С.

3426. Скорость разложения этана на метильные радикалы. Ли, Шварц, Бигелейзен (The rate decomposition of ethane into methyl radicals. Leigh C. H., Szwarc M., Bigeleisen J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2193—2194 (англ.)

Изучалась скорость образования радикалов CH_3 из C_2H_6, меченного C^{14}, по кол-ву образующегося $C^{14}H_4$. Опыты проводились в условиях струи с применением толуола в качестве газа-носителя при 766—836°, давл. 6,3—17,4 *мм* рт. ст. и времени контакта 0,25—0,79 сек. Установлен первый порядок р-ции: при изменении парц. давления C_2H_6 в 4 раза константа скорости р-ции при 803° меняется от $52 \cdot 10^{-4}$ до $53{,}5 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$. Оценены энергия активации р-ции (85—89 *ккал/моль*) и предэкспоненциальный множитель ($7 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15}$ сек.$^{-1}$). З. М.

3427. Пиролиз металлоорганических соединений. Часть 2. Ди-*н*-пропилртуть. Чилтон, Гауэнлок (The pyrolysis of organometallic compounds. Part 2. Mercury Di-*n*-Propyl. Chilton H. T. J., Gowenlock B. G.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 8, 824—829 (англ.)

Пиролиз ди-*н*-пропилртути (I) изучался в струе с N_2 и смесью ($N_2 + NO$). В продуктах р-ции экспериментально определялось кол-во Hg и углеводородов фракции C_3 и расчетным путем — кол-во углеводородов C_2 и C_6. Константа скорости р-ции 1-го порядка $k = 10^{15,52} \exp[47\,100/RT]$ сек$^{-1}$ не зависит от времени контакта при 374—378°, от изменения парц. давления I в пределах 0,7—0,9 *мм* рт. ст. и от увеличения поверхности реакционного сосуда. При увеличении общего давления от 4,4 до 7,6 *мм* рт. ст. k незначительно возрастает. В присутствии NO скорость р-ции не меняется, на основании чего авторы принимают механизм р-ции, сходный с предложенным ранее (часть I, РЖХим, 1955, 28494) для пиролиза диизопропилртути. В согласии с полученным значением энергии активации первым актом процесса считается разрыв обеих связей Hg — C. Состав продуктов пиролиза указывает на следующие р-ции: 2 $н\text{-}C_3H_7\cdot \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$ (1); $2н\text{-}C_3H_7\cdot \rightarrow \cdot C_6H_{14}$ (2); $н\text{-}C_3H_7\cdot \rightarrow CH_3\cdot + C_2H_4$; $2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$. Р-ция (2) протекает быстрее, чем р-ция (1), р-ция $CH_3\cdot + н\text{-}C_3H_7 \rightarrow C_4H_{10}$ не происходит. З. М.

3428. Термическая стабильность орто-, пара- и мета-ксилильных радикалов и образование хинодиметанов. Фармер, Марсден, Лоссинг (Thermal stability of ortho-, para-, and meta-xylyl radicals and the formation of quinodimethanes. Farmer J. B., Marsden D. G. H., Lossing F. P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 403—404 (англ.)

Продукты термич. разложения иодистых ксилилов (I) исследовались масс-спектрометрически. При 825° I почти целиком распадаются на ксилильные радикалы (пик 105) и атомы J. При более высоких т-рах в случае *о*-I и *n*-I пик 105 снижается и появляется пик 104. При 1000° почти целиком образуются в-ва с массой 104; для *м*-ксилила пик 104 становится значительным только выше 1050°. Высказано предположение, что пик 104 соответствует о- или *n*-хинодиметану. Образование *м*-хинодиметана энергетически невыгодно, поэтому в-во с массой 104, образующееся из *м*-I выше 1050°, является результатом изомеризации *м*-ксилильного радикала в *о*- или *n*-форму. А. Р.

3429. Добавление к статье «Механизм окисления формальдегида». Ванпе (Note complémentaire concernant «Le mécanisme d'oxydation du formaldéhyde». Vanpée M.), Bull. Soc. chim. belges, 1953, **62**, № 10—12, 661—663 (франц.)

К РЖХим, 1954, 35646. Э. Б.

3430. Обмен водородом как электрофильное ароматическое замещение. Меландер (Väteutbyte såsom elektrofil aromatisk substitution. Melander Lars), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 2, 51—58 (швед.)

Обзор. Библ. 15 назв. Х. Б.

3431. Элементарный акт органических гетеролитических реакций в жидкой фазе. Прево (Le processus élémentaire de la réaction organique hétérolytique en phase liquide. Plévost Charles), Cahiers phys., 1954, № 52, 58—68 (франц.)

Критическое рассмотрение некоторых положений теории английской школы относительно р-ций типов SN_1, SN_2, SE_2. Д. К.

3432. О реакции Ландольта. VII. Новые данные о типах I, II, и III реакции Ландольта. Эггерт, Рор (Über die Landolt-Reaktion. VII. Weitere Befunde an Typ I, II und III der Landolt-Reaktion. Eggert J., Rohr Th.), Hev. chim. acta, 1953, **36**, № 4, 855—868 (нем.)

Кинетика р-ции Ландольта $JO_3^- + 3R \rightarrow J^- + 3\,Ox$ (1); $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$ (2); $J_2 + R + H_2O \rightarrow 2J^- + 2H^+ + Ox$ (3) (R — восстановитель, Ox — продукт его окисления) изучалась по времени t_u появления синей окраски крахмального комплекса для трех типов р-ций (часть VI, Helv. chim. acta, 1949, **32**, 692). При окислении $S_2O_3^{2-}$ (тип I) выявлена закономерность: $t_u = \text{const}\,[JO_4^-]^{-1}$ и $t_u = \text{const}\,[JO_3^-]^{2-}$, которая объясняется механизмом р-ций: окисление периодатом: $JO_4^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + SO_4^{2-} + SO_3$, затем образование J_2 из JO_4^- и J^-; окисление иодатом: $2JO_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow JO_2^- + JO^- + SO_4^{2-} + SO_2$; $JO_2^- + JO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_2 + 2J^-$, затем окисление SO_2 и р-ция (2). Параллельное образование тетратионата происходит в стадии (3). Из р-ций типа II изучалось окисление $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ и комплексного иона Fe^{2+} с этилендиамином и CH_3COOH. Найдено, что t_u имеет минимум в определенной области pH. В р-циях типа III выявлено 3 вида функциональной зависимости t_u от [R] и $[JO_3^-]$ с соответствующими кинетич. кривыми: выпуклыми (пирокатехин, *n*-фенилендиамин, гидразин, *n*-аминофенол, моноэтил-*n*-фенилендиамин, диэтил-*n*-фенилендиамин), вогнутыми (монометил-*n*-аминофенол) и прямыми (гидрохинон, гидроксиламин), что объясняется конкуренцией р-ций (1) и (3). Л. П.

3433. О реакции Ландольта. VIII. Теоретическое рассмотрение данных предыдущей работы. Эггерт (Über die Landolt-Reaktion. VIII. Theoretische Betrachtungen zu den Befunden der vorangehenden Arbeit. Eggert J.), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 4, 868—875 (нем.)

Уравнение для скорости образования иода в р-ции Ландольта $d[J_2]/dt = k_2[JO_3^-][J^-]^2$ путем замены переменных приведено к виду: $dz/(1-z)^2(k_1/k_3 + z)^2 = ak_2k_3^2dt$, где z — доля окисленного по типу III (см. реф. 3432) р-ции Ландольта в-ва; a — исходная конц-ия JO_3^- и R; k_1, k_2 и k_3 — константы скорости первой, второй и третьей стадий р-ции Ландольта соответственно. Дано решение этого ур-ния, хорошо описывающее все три вида хим. кривых, различающихся по величине параметра k_1/k_3. Л. П.

3434. Промежуточные стадии при окислении органических соединений перманганатом калия. Часть IV. Окисление малоновой кислоты и ее аналогов. Драммонд, Уотерс (Stages in oxidations of organic compounds by potassium permanganate. Part IV.

Oxidation of malonic acid and its analogues. Drummond Alan Y., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2456—2467 (англ.)

Малоновая к-та (I) в отсутствие O_2 взаимодействует с пирофосфатом Mn^{3+} по суммарному ур-нию: $I + 6\,Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + HCOOH + 6\,Mn^{2+} + 6H^+$. Промежуточными продуктами являются, повидимому, тартроновая (II) и мезоксалевая к-ты. Кинетика р-ции изучалась при 30° путем иодометрич. или колориметрич. определения Mn^{3+} по ходу р-ции. Предложена схема процесса: $[Mn\,(H_2P_2O_7)_3]^{3-} + I \rightleftarrows [Mn\,(I)\,(H_2P_2O_7)_2]^-$ (III) $+ H_2P_2O_7^{2-}$ (1) (быстро); III $\rightleftarrows [Mn\,(H_2P_2O_7)_2]^{2-} + H^+ + \cdot HC\,(COOH)_2$ (IV) [прямая р-ция (2) и обратная (3) измеримо медленно]; IV $+ Mn^{3+} + H_2O \rightarrow Mn^{2+} + H^+ +$ II (4); II быстро взаимодействует последовательно с четырьмя ионами Mn^{3+}, давая CO_2 и HCOOH. Схема приводит к выражению для начальной скорости р-ции $-d\,[Mn^{3+}]\,/\,dt = 2k_1k_2k_4[I][Mn^{3+}]^2/\{\{[H_2P_2O_7^{2-}] + K_1[I]\}\,\{k_3\,[Mn^{2+}] + k_4 \times [Mn^{3+}]\}\}$ [K_1 — константа равновесия р-ции (1), k_2, k_3, k_4 — константы скорости р-ций (2), (3) и (4), которое находится в соответствии с наблюдаемыми на опыте зависимостями скорости от [I], $[Mn^{2+}]$ и $[Mn^{3+}]$. Р-ция индуцирует окисление пирофосфатом Mn^{3+} спиртов, эфиров и непредельных соединений, непосредственно им не окисляемых. Это объясняется взаимодействием указанных в-в с радикалом IV, напр., по схеме $HOCH_2—H +$ IV $\rightarrow$ I $+ HOCH_2\cdot$; $HOCH_2\cdot + Mn^{3+} \rightarrow CH_2O + H^+ + Mn^{2+}$. В присутствии O_2 процесс идет по суммарному ур-нию $I + O_2 + 4Mn^{3+} + H_2O \rightarrow 4Mn^{2+} + 4H^+ + 3CO_2$, причем р-ция ускоряется. Предложена схема процесса: р-ции (1), (2), (3) и далее IV $+ O_2 \rightarrow \cdot O_2HC\,(COOH)_2$ (V) (5); V $+ Mn^{3+} \rightarrow (COOH)_2 + CO_2 + H^+$; $(COOH)_2 + 2Mn^{3+} \rightarrow 2CO_2 + 2Mn^{2+} + 2H^+$, причем р-ция (5) значительно быстрее, чем (4), этим и объясняется изменение направления процесса в присутствии O_2. Этилмалоновая и бензилмалоновая к-ты при окислении пирофосфатом Mn^{3+} дают менее активные радикалы, стабилизирующиеся в гидроперекись. Р-ция $KMnO_4$ с I идет с периодом индукции, который уменьшается при добавлении $MnSO_4$ и возрастает в присутствии в-в, комплексно связывающих Mn^{3+}. Повидимому, первичным актом является образование по р-ции I с Mn^{3+} радикала IV, который реагирует с MnO_4^-, давая MnO_4^{2-}, далее переходящий в Mn^{3+}. Этим обусловлен автокаталитич. характер процесса. Часть III см. РЖХим, 1955, 25813. Д. К.

3435. Изучение кинетики реакции пропаргилового спирта с водным раствором формальдегида. Кияма, Осуги, Судзуки, Кометани (Studies on the kinetics of the reaction of propargyl alcohol with aqueous formaldehyde solution. Kiyama Rio, Osugi Jiro, Suzuki Keizo, Kometani Yutaka), Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, **23**, № 2, 73—80 (англ.)

В водн. р-ре при атмосферном давлении и т-ре 70—100° в присутствии медно-висмутового катализатора при перемешивании стехиометрически протекает р-ция $HC{\equiv}CCH_2OH$ (I) $+$ HCHO (II) $\rightarrow HOH_2CC{\equiv}CCH_2OH$ (III). В области конц-ий II 7—30% образование III идет по нулевому, а ниже 7 и выше 30% — по первому порядку относительно II, энергия активации E равна 17,8 *ккал/моль* и не зависит от конц-ии II. При конц-ии I выше 2% р-ция идет по нулевому, ниже 2% — по первому порядку относительно I. Уменьшение pH и прибавление CH_3OH увеличивают E до 29,7 *ккал/моль* при pH —3,0 и до 32,2 *ккал/моль* при 40% CH_3OH. Добавление III в исходную смесь влияет на скорость р-ции при конц-ии III 20% и выше; при pH 3,0 р-ция ускоряется, при pH 4,3 — замедляется. Принимается, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является поверхностная р-ция на катализаторе. Изменение порядка р-ции при низких конц-иях II и I объясняется ненасыщенностью их адсорбции, а для конц-ий II выше 30% — изменением природы полимера II при этих конц-иях. Изменение pH и добавки CH_3OH замедляют р-цию в силу адсорбции протона и молекул CH_3OH на активных местах поверхности катализатора. А. Р.

3436. Кинетика расщепления Hg-дифенила под действием HCl и HBr в водно-метанольных растворах Циммер, Маковер (Die Kinetik der Spaltung von Hg-Diphenyl mittels HCl und HBr in wäßrig-methanolischer Lösung. Zimmer Hans, Makower S.), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 23, 551—552 (нем.)

Дифенилртуть в 0,01 н. водно-метанольном р-ре HCl или HBr количественно распадается по ур-нию $(C_6H_5)_2Hg + n\,HX \rightarrow C_6H_5HgX + C_6H_6 + (n-1)\,HX$ (1). При большей конц-ии к-ты образуется также HgX_2. Скорость р-ции (1) подчиняется ур-нию второго порядка. Расщепление не имеет места с к-тами H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3, HF, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH, применявшимися в конц-иях, равных соответствующим конц-иям HCl и HBr. Р-ция не катализируется ни ионами H^+, ни анионами типа NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-. И. М.

3437. Образование молекулярных комплексов в реакциях свободных радикалов. Бузер, Хаммонд (Molecular complex formation in free radical reactions. Boozer Charles E., Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3861—3862 (англ.)

При окислении кумола $C_6H_5NHCH_3$ и $C_6H_5NDCH_3$ оказывают одинаковое ингибирующее действие. Отсутствие изотопного эффекта противоречит схеме, по которой ингибитор обрывает цепи окисления, заменяя радикал $RO_2\cdot$ на малоактивный радикал: $RO_2\cdot + ArNHR \rightarrow ArN\cdot R + RO_2H$. Эффективным ингибитором окисления тетралина является тетраметил-*n*-фенилендиамин, не имеющий лабильных атомов H. В ходе окисления в присутствии In наблюдается образование катиона Вурстера In^+. В частности, при окислении в двухфазной системе $C_6H_5Cl — H_2O$ в начальной стадии р-ции цвет In^+ появляется в водном слое. Полученные результаты объясняются предположением, что ингибирующее действие является результатом образования комплекса $RO_2\cdot$ с молекулой ингибитора. Д. К.

3438. О некоторых особенностях инициированного автоокисления *о*- и *n*-цимолов. Ерофеев Б. В., Чирко А. И., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1954, № 20, 17—42

Автоокисление *о*- (I) и *n*-цимолов (II) изучалось при 95° и атмосферном давлении в присутствии стеаратов, бутиратов, ацетатов и формиатов Mn, Co и Pb (в кол-ве 0,125—8% от веса цимола) по поглощению O_2 и по образованию перекисей. В качестве продуктов р-ции выделены гидроперекиси I и II, а также *о*- и *n*-метилацетофеноны, являющиеся продуктами распада перекисей. Активность добавки зависит не только от содержащегося в ней металла, но и от кислотного остатка. Наиболее активными являются бутираты и стеараты Mn и Co, наименее активными — формиаты Mn и Co; формиат Pb практически неактивен. Чем активнее добавка, тем сильнее разрушаются образующиеся перекиси. Положение изопропильной группы влияет на скорость автоокисления: I окисляется в 2 раза быстрее, чем II. Скорость автоокисления увеличивается приблизительно пропорционально конц-ии добавки при малых добавках и практически не зависит от нее при больших добавках. Показано, что изученные добавки являются не катализаторами, а инициаторами окисления, так как уменьшение скорости окисления связано с израс-

ходованием взятой добавки, а введение новой порции добавки вызывает резкий рост скорости окисления. З. М.

3439. Каталитическое действие органических перекисей на полимеризацию этиленовых соединений. III. Действия α- и β- нафтоилперекисей на полимеризацию стирола. Такебаяси, Сингаки, Мацуи (The catalytic action of organic peroxides on the polymerization of ethenoid compounds. III. The effects of α- and β-naphthoyl peroxide on the polymerization of styrene. Takebayashi Matsuji, Shingaki Tadao, Matsui Hisashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 6, 371—374 (англ.)

Кинетика разложения α- (I) и β-нафтоилперекисей (II) изучалась иодометрически при 35 и 60°. Установлено, что I разлагается быстрее, чем II. По составу продуктов распада установлено, что образуются радикалы нафтоил и нафтил, причем α- и β-нафтоилы друг в друга не изомеризуются. Добавки диметиланилина, этилбензиламина и уротропина значительно ускоряют распад нафтоилперекисей. Обе перекиси инициируют полимеризацию стирола, причем I в большей степени. В присутствии указанных третичных аминов скорость полимеризации, инициированной I, уменьшается; в случае II добавки диметиланилина или этилбензиламина ускоряют полимеризацию. Пиридин и хинолин не ускоряют распада нафтоилперекисей и не влияют на скорость полимеризации стирола, инициированной I или II. Часть II см. РЖХим, 1955, 330. Д. К.

3440. Кинетическое изучение гидролиза пирофосфатов. Кемпбелл, Килпатрик (A kinetic study of the hydrolysis of pyrophosphates. Campbell David Owen, Kilpatrick Mary L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 893—901 (англ.)

Так как при гидролизе пирофосфата $H_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow \rightarrow 2H_3PO_4$ происходят изменения конц-ий H^+, катализирующих р-цию, то для сохранения постоянства $[H^+]$ применялись малые конц-ии пирофосфата ($2 \cdot 10^{-4}$ *M*), меченного P^{32}. Р-ция изучалась в присутствии сильных к-т (HCl, $HClO_4$, конц-ия $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ — 1,52 *M*) и в буферных р-рах. Анализ смесей пирофосфат-ортофосфат производился путем осаждения пирофосфата в виде $Zn_2P_2O_7$. Для различных ступеней гидролиза получены следующие значения энергии активации (*ккал/моль* первая цифра) и lg *A* (*A* в *л/моль.час*): $H_3P_2O_7^- + H_3O^+$ 23,6; 15,4; $H_3P_2O_7^- + H_2O$ 30,2; 16,0; $H_2P_2O_7^{2-} + H_3O^+$ 27,1; 17,7; $H_2P_2O_7^{2-} + H_2O$ 29,0; 15,3. В буферных р-рах, содержащих COOH-группы, скорость гидролиза $H_2P_2O_7^{2-}$ уменьшается при увеличении конц-ии буфера при сохранении постоянства отношений компонентов буферной смеси и ионной силы. Это явление объяснено образованием комплексов между $H_2P_2O_7^{2-}$ и карбоксильными к-тами. Х. Б.

3441. Влияние растворителя на скорость реакции. VIII. Щелочной гидролиз этилформиата в смесях этанол-вода и ацетон-вода. Томмила, Малтамо (The influence of the solvent of reaction velocity. VIII. Alkaline hydrolysis of ethyl formate in ethanol-water and acetone-water mixtures. Tommila Eero, Maltamo Sylvi), Suomen kem., 1955, **B28**, № 1, 73—79 (англ.)

Гидролиз этилформиата (I) изучался при 0—15° в водн. р-рах этанола (II) и ацетона (III) различной конц-ии в присутствии разного кол-ва NaOH. Поведение I отличается от других эфиров. Его энергия активации *E* и предэкспоненциальный множитель *A* непрерывно увеличиваются с уменьшением содержания H_2O в р-ре II или III. Найдена линейная зависимость lg *A* от *E* в области конц-ий 0—50% для II и 0—56% для III с наклоном 0,64 (*E* в *ккал/моль*). Для обоих р-рителей логарифм константы скорости линейно зависит от $1/D$ (*D* — диэлектрич. постоянная р-ра) с отрицательным наклоном прямой. Часть VII см. Acta chem. scand., 1952, 8, 1152. А. Р.

3442. Влияние заместителей на гидролиз замещенных цианамидов в растворе серной кислоты. Мукаияма, Охиси, Такамура (The effects of substituents on the hydrolysis of substituted cyanamides in sulfuric acid solution. Mukaiyama Teruaki, Ohishi Shin, Takamura Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 7, 416—421 (англ.)

Измерены дилатометрически скорости гидролиза моно-замещ. и дизамещенных цианамидов при т-ре 5—85° в р-ре диоксанвода (3 : 1), содержащем 20 вес.% H_2SO_4. Начальные конц-ии цианамидов составляют 0,1 М. При постоянной конц-ии к-ты р-ция подчиняется ур-нию первого порядка. Скорость гидролиза возрастает в следующем ряду цианамидов: диизопропил < диэтил < фенил < трет-бутил < незамещ. цианамид < изопропил < этил < гептил. Вычисленные значения теплот активации для цианамидов, замещ. алкилами нормального строения, составляют 13,1—15,9 *ккал/моль*, замещ. алкилами изостроения 16,6—20,2 *ккал/моль* замещенных ненасыщ. и ароматич. группами 19,0—20,5 *ккал/моль*. Монозамещ. цианамиды требуют меньшей теплоты активации, чем дизамещ. Предложен механизм р-ции, в котором лимитирующей стадией является присоединение протона цианамидсульфатом с образованием дисульфата, гидролизующегося затем водой. И. М.

3443. Сравнение механизмов реакций сольволизного гидролиза уксусного ангидрида и хлористого бензоила. Голд, Хилтон, Джефферсон (A comparison of the mechanisms of the solvolytic hydrolysis reactions of acetic anhydride and bensoyl chloride. Gold V., Hilton J., Jefferson E. G.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2756—2764 (англ.)

Механизм р-ции гидролиза уксусного ангидрида (I) и хлористого бензоила (II) изучался в водн. р-рах ацетона в присутствии различных кол-в ароматич. амина, *o*-хлоранилина или *o*-нитроанилина, который конкурирует с водой в р-ции ацилирования. Влияние амина на скорость расходования ацилирующего агента и на относительные кол-ва продуктов р-ции (анилида и к-ты) определялось титрованием. Показано, что добавленный амин проявляет незначительный солевой эффект. Найдено, что I в 50%-ном р-ре $(CH_3)_2$ CO и II в 80% -ном р-ре $(CH_3)_2$ CO ацилируют H_2O и амин по бимолекулярному механизму. При гидролизе II в 50%-ном р-ре $(CH_3)_2$ CO около половины всей р-ции протекает по мономолекулярному механизму, в котором процесс, определяющий скорость р-ции, связан с изменениями в молекуле II и не затрагивает ацилируемого в-ва. Механизм р-ции сольволиза, промежуточный между механизмами S_N 1 и S_N 2, состоит в одновременном протекании двух процессов: моно- и бимомолекулярного. Показано, что нелинейность зависимости lg *k* от $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ (где *k* — эксперим. константа скорости, деленная на молярность H_2O в р-рителе, ε — диэлектрич. постоянная р-ра) при сольволизе в смешанном р-рителе не является достаточным доказательством того, что р-ция протекает в этом случае по другому механизму, чем при наличии линейной зависимости. А. Р.

3444. Природа и поведение ионных пар при ацетолизе. Уинстейн, Клиппингер, Фейнберг, Робинсон (The nature and behaviour of ion pairs in acetolysis. Winstein S., Clippinger E., Fainberg A. H. Robinson

G. C.), Chemistry and Industry, 1954, № 23, 664—665 (англ.)

По мнению авторов, галоген, органич. соединения и бензолсульфонаты (RX) при диссоциации превращаются вначале в ионные пары, не разделенные молекулами р-рителя (состояние A, константа скорости превращения k_1), затем в связанные кулоновским взаимодействием сольватированные ионы (B, k_2) и, наконец, в обычные диссоциированные ионы (C, k_3). Продукты сольволиза могут возникать из B (константа скорости сольволиза k_s^B) или C (k_s^C) в зависимости от условий и природы RX. При ацетолизе бензолсульфонатов: 2-фенил-1-пропил-(**I**), *экзо*-норборнил-(**II**), *трео*-3-*n*-анизил-2-бутил-(**III**), 2-(2,4-диметоксифенил)-этил-(**IV**)-бромбензолсульфонатов и толуолсульфонатов *трео*-3-фенил-2-бутил-(**V**), 2-*n*-анизил-1-пропил-(**VI**), холестерил-(**VII**), добавление солей Li с соответствующим общим ионом X^- понижает скорость сольволиза **IV** и **VII** и не влияет на скорость сольволиза **I**, **II**, **III**, **V** и **VI**. Последнее объясняется малой продолжительностью жизни карбониевых ионов, получающихся при ионизации этих соединений, и высоким значением отношения k_s^B/k_3. В присутствии $LiClO_4$ значение наблюдаемой константы скорости сольволиза (k) возрастает по ур-нию $k = k^0_{пред}(1 + b\,[LiClO_4])$, $k_{пред}$ — значение k при экстраполяции на $[LiClO_4] = 0$. Отношение $k^0_{пред}/k^0$ (k^0 — эксперим. константа в отсутствие $LiClO_4$) для **I**, **II** и **V** равно единице, для **III**, **IV**, **VI** и **VII** близко к 2,4. Поляриметрически и кинетически установлено, что для **III** и **VI** значения k_1 связаны с конц-ией $LiClO_4$ ур-нием $k_1 = k_1^0(1 + b\,[LiClO_4])$, а $k_1/k = 4{,}1$ и 3,9. В присутствии LiBr эфиры сульфонатов превращаются в более инертные бромиды. Образование бромида из **III** подчиняется ур-нию первого порядка, значение константы скорости р-ции при экстраполяции на нулевую конц-ию LiBr совпадает с соответствующим значением $k^0_{пред}$, полученным в опытах с $LiClO_4$. Полученные данные интерпретированы на основе представлений о различных состояниях RX при ионизации и влиянии солей на эти состояния и взаимные переходы. Влияние $LiClO_4$ объясняется замещением иона X^- в состоянии B ионом ClO_4^-, что подтверждается одним и тем же значением $k^0_{пред}$ для **VII** в опытах с $LiClO_4$, $HClO_4$, перхлоратом и ацетатом дифенилгуанидина и $Li(CH_3COO)$ при разных значениях b. И. М.

3445. Электронное строение и скорость реакций производных пиридина. Часть I. Симонетта, Фавини (Struttura elettronica e velocità di reazione in derivati della piridina. — Nota I. Simonetta Massimo, Favini Giorgio), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 5—6, 566—572 (итал.)

Кинетика щел. гидролиза α-, β- и γ-пиридилкарбинолацетатов (**I**) и бензилацетата (**II**) изучалась в водн. и водно-диоксановых р-рах NaOH. Бимолекулярная константа скорости k при 20° (*л/моль сек*) и энергия активации (*ккал/моль*) в водн. р-ре равны для **α-I** 0,216 и 9,46, для **β-I** 0,266 и 11,43, для **γ-I** 0,317 и 12,13. В водно-диоксановой смеси (5 : 1) k при 20° равны для **α-I** 0,209, для **β-I** 0,252, для **γ-I** 0,318 и для **II** 0,1175. Параметр ρ Гаммета для щел. гидролиза карбинолацетатов в водно-диоксановом р-ре равен ~0,52. Д. К.

3446. К вопросу об изотопном обмене водорода в насыщенных углеводородах. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э., Ложкина М. Г., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 4, 750—751

Показано, что р-ры $AlBr_3$ в жидком HBr и р-ры BF_3 в жидком HF, а также жидкий HF могут быть использованы для систематич. исследования изотопного обмена водорода в насыщ. углеводородах. В системе циклогексан — HBr при каталитич. действии $AlBr_3$ быстро достигается равновесие обмена. Опыты, проведенные в условиях, исключающих присутствие окислителей, подтвердили полученные ранее данные (Шатенштейн А. И., Варшавский Я. М., Докл. АН СССР, 1952, **85**, 157) о водородном обмене в метилциклогексане, декалине и других насыщ. углеводородах в среде жидкого DF. Высказано предположение, что наблюдаемый изотопный обмен водорода в кислых средах протекает через стадию присоединения D^+ к молекуле насыщ. углеводорода. Я. В.

3447. Изотопные обмены между селеном и ионами полиселенидов и автодиффузия селена. Так, Хайсинский (Échanges isotopiques entre le sélénium et les ions polyséléniures et autodiffusion dans le sélénium. Tuck D. G., Haissinsky M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 10, 577—580 (франц.)

Продолжено изучение изотопного обмена между различными аллотропич. модификациями Se и его ионами (Haissinsky M., Pappas A., J. Chim. Phys., 1940, **47**, 506). 300 *мг* красной аморфной модификации Se обменивается с 20 *см*^{3} 0,1 *M* Se_y^{2-} (y — в среднем 2,4) при 18° медленнее, чем при 0°. Эта аномалия связана с контактным аллотропич. превращением аморфного Se в черную кристаллич. модификацию, ускоряющимся при повышении т-ры. Кристаллич. Se обменивается с полиселенидами значительно медленнее, чем аморфный. Кинетика аллотропич. перехода исследовалась визуально при помощи микроскопа. Изотопный обмен между $Se^{2-}_{2,4}$ и кристаллич. Se, приготовленным путем 60-часового нагревания аморфной модификации при 110°, протекает значительно быстрее, чем следовало бы ожидать для процесса, скорость которого определяется автодиффузией. Кроме того, скорость обмена зависит от «возраста» кристаллич. Se. Чем больше времени прошло от момента его приготовления, тем медленнее протекает обмен. Авторы объясняют это явление тем, что указанная процедура приготовления кристаллич. Se дает недостаточно совершенную кристаллич. структуру, и его изотопный обмен сводится к поверхностным процессам кристаллизации и перекристаллизации. Рентгенографич. исследования согласуются с этим объяснением. Кристаллич. Se, приготовленный другими методами (медленным охлаждением плавленного Se и медленным окислением р-ра полиселенидов), обменивается с $Se^{2-}_{2,4}$ медленнее, чем вышеупомянутая модификация, но и в данных случаях обмен, повидимому, ускоряется поверхностными процессами. Исследована автодиффузия Se^{79} в селеновый цилиндр, состоящий из неупорядоченных кристаллов диам. <0,01 *мм*. Характер автодиффузии устанавливался по распределению продиффундировавшей активности вдоль цилиндра (Fisher J., J. Appl. Phys., 1951, **22**, 71; Hoffman R., Turnbull D., там же). При т-рах 175—195° автодиффузия протекает смешанным образом межгранулярно и в объем. Коэфф. диффузии в объем при этих т-рах $D_v = 2{,}75 \cdot 10^{-7} \exp(-13300/RT)$ *см*^{2}/*сек*. При 105° автодиффузия протекает, в основном, межгранулярно с коэфф. $D = 1{,}82 \cdot 10^{-11}$ *см*^{2}/*сек*. Б. К.

3448. Кинетика изотопного обмена тиосульфат — тритионат. Фава, Пайро (Cinétique de l'échange isotopique thiosulfate-trithionate. Fava Antonine, Pajaro Gastone), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 10, 594—599 (франц.)

Изотопный обмен S между политионатами и тиосульфатом протекает неизмеримо быстро, исключая тритионат (**I**) (РЖХим, 1954, 46105). Показано, что одновременно идущее частичное разложение **I** не влияет на

кинетику его обмена с $S^{35}SO_3^{2-}$ (II). Скорость обменной р-ции $R = k$ [I] [II] не зависит от pH и от величины поверхности стенок сосуда. $\lg k = 5{,}3 - 12750/2{,}3\ RT$. Добавки солей увеличивают R тем сильнее, чем выше валентность катиона. k линейно увеличивается при увеличении $[Na^+]$ и $[Sr^{2+}]$ независимо от общей ионной силы. При этом энергия активации не изменяется. Обмен S идет путем замены группы SO_3 в I на II с промежуточным образованием тетратионата, как видно по появлению последнего, если SO_3^{2-} связывать в бисульфит или формальдегидный комплекс. Из влияния катиона следует, что в обмене участвует свободный II, а его комплекс с катионом, напр. $NaS_2O_3^-$, SrS_2O_3. Изотоп S^{35} определялся в виде $BaSO_4$. II отделялся осаждением в виде BaS_2O_3. А. Б.

3449. Изотопный обмен иода между свободным иодом и четырехиодистым кремнием. Назаренко Ю. П., Вовк Т. В., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 1, 16—20

Обмен J между элементарным J^{131} и SiJ_4 в ксилольном р-ре не идет за 1 час при 100° и имеет полупериод 140 мин. при 130°; в расплаве обмен доходит до равновесия за 60 мин. при 130°. Для измерения активности J смесь обрабатывалась Hg, затем HgJ_2 кипятился с Zn-пылью и осаждался $AgNO_3$. Из SiJ_4 иод выделялся гидролизом и осаждением AgJ из водного слоя. Затрудненный обмен галоидных соединений C, Si и Sn с галоидами объяснен плотной упаковкой ионов галоида вокруг центрального иона, не позволяющей приближение к последнему обменивающегося иона галоида. В подтверждение этого сопоставлены скорости обмена с отношениями радиусов ионов. А. Б.

3450. Электрофильное замещение водородом в ксилолах. Кинетика кислотного расщепления триметилсилилксилолов. Бенкесер, Крысяк (Electrophilic substitution by hydrogen in the xylenes. The kinetics of acid cleavage of the trimethylsilylxylenes. Benkeser Robert A., Krysiak Henry R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6353—6357 (англ.)

Кинетика кислотного расщепления шести изомерных триметилсилилксилолов паратолуолсульфокислотой изучалась в CH_3COOH при 25°. Ход р-ции определялся дилатометрически. Полученные псевдомономолекулярные константы скорости уменьшаются с увеличением кол-ва H_2O и увеличиваются при добавлении солей, в особенности LiCl. По скоростям расщепления изомеры располагаются в ряд [$R = (CH_3)_3Si$]: 5-R-*м*-ксилол $<$ 4-R-*о*-ксилол $<$ 2-R-*п*-ксилол $<$ 3-R-*о*-ксилол $<$ 4-R-*м*-ксилол $<$ 2-R-*м*-ксилол. Для изученных р-ций авторы предлагают механизм электрофильного замещения через образование промежуточного протонизированного комплекса. Это подтверждается линейной зависимостью логарифмов констант скоростей расщепления от логарифмов относительных скоростей известных р-ций электрофильного замещения водорода в соответствующих положениях ксилолов. Наблюдающиеся отклонения от линейности объясняются стерич. эффектами, особенно сильными для 2-R-*м* ксилола. Действие H_2O связано с уменьшением функции кислотности. Положительный солевой эффект объясняется уменьшением конц-ии свободной H_2O в результате сольватации. А. Ш.

3451. Поглощение олефинов кислотами. Рустамов Х. Р., Чирков Н. М., Докл. АН УзССР, 1954, № 7, 43—47

Выведены ур-ния для расчета константы скорости и константы равновесия поглощения олефинов жидкой к-той при отсутствии диффузионных помех и при малой степени алкилирования к-ты. М. В.

3452. Разрыв связи метил — кремний в некоторых замещенных карбоксикислотах в серной кислоте. Кинетика и механизм. Шорр, Фрейсер, Спейер (Methyl-silicon cleavage of certain substituted carboxylic acids in sulfuric acid. Kinetics and mechanism. Shorr Leonard M., Freiser Henry, Speier John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 547—551 (англ.)

По скорости выделения CH_4 исследована кинетика отрыва метильной группы от β-триметилсилилпропионовой к-ты (I) в водн. р-рах H_2SO_4 (85—97,2%) при 15 и 25°. Р-ция первого порядка по отношению к I и H_2SO_4. Добавка $NaHSO_4$ не влияет на скорость р-ции. С γ-триметилсилилмасляной к-той (II) р-ция второго порядка по отношению к H_2SO_4 и первого по отношению к II. Выделение CH_4 неполное. $NaHSO_4$ замедляет р-цию. С разбавлением H_2SO_4 водой скорость р-ции падает и при 76% H_2SO_4 р-ция не идет. Предполагается, что механизм р-ции включает неуклеофильную атаку атома Si и электрофильную атома C, связанного с ним. Энергия активации для р-ции с I и II равна 20,5 и 19,3 *ккал/моль*, энтропия активации равна —6,4 и —14,0 энтр. ед. Т. К.

3453. Разрыв связи C — S. Кинетика реакции между тиобензойной кислотой и анилином. Хокинс, Тарбелл, Нобл (Cleavage of the carbon-sulfur bond. Kinetics of the reaction of thiobenzoic acid with aniline. Hawkins Peter J., Tarbell D. Stanley, Noble Paul, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4462—4465 (англ.)

Изучалась кинетика р-ции между тиобензойной к-той (I) и анилином: $C_6H_5COSH + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5CONHC_6H_5 + H_2S$ в р-рах хлорбензола при конц-иях I и анилина $\sim 0{,}25\,M$ и т-рах 50—70°. Скорость р-ции описывается ур-нием второго порядка, но константа скорости K зависит от образца I (в атмосфере N_2 разброс меньше). Энергия активации $E = 7{,}4$ *ккал/моль*. Добавки бензойной к-ты увеличивают, а добавки H_2S уменьшают K. Дибензоилсульфид и аскардиол не влияют на K. В водн. р-рах CH_3COOH K сохраняется только в начале процесса, а с увеличением степени превращения наблюдаются отклонения от бимолекулярности. В р-рах анилина скорость р-ции $W_1 = K_1(C_6H_5COSH)^2$. Добавки солянокислого анилина увеличивают W незначительно. М. В.

3454. О некоторых особенностях кинетики бромирования ароматических углеводородов в нитрометане. Иллуминати, Марино (Nota su alcune proprietà cinetiche della bromurazione aromatica in nitrometano. Illuminati Gabriello, Marino Gianlorenzo), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 11, 1127—1134 (итал.)

Относительные скорости бромирования изодурола, дурола, бромдурола в CCl_4, CH_3COOH, C_6H_5OH, 85%-ной CH_3COOH и CH_3NO_2 равны соответственно 1, 36, 1200, 2700, 29 000 (в темноте при 30°). Скорость бромирования толуола в интервале конц-ий 0,01—0,04 M при степени превращения до 10%, т. е. в отсутствие заметного каталитич. влияния HBr, выражается ур-нием $\sim k$ [A] [Br_2] (A — ароматич. соединение). Сделан вывод, что механизм р-ции одинаков в р-ре CH_3COOH и CH_3NO_2 и заключается в действии на ароматич. соединение Br_2 (а не иона Br^+). Отмечается значительное ускоряющее действие света на скорость р-ции. В. Щ.

3455. Кинетика реакции 2,4-динитрохлорбензола с некоторыми известными нуклеофильными реагентами. Баннетт, Дейвис (Kinetics of reactions of 2,4-dinitrochlorobenzene with some familiar nucleophilic reagents. Bunnett J. F., Davis George T.), J. Amer. Chem Soc., 1954, **76**, № 11, 3011—3015 (англ.)

Кинетика нуклеофильного замещения Cl в 2,4-динитрохлорбензоле (I) изучалась в 60%-ном водн. диоксане. Р-ция I с ^-OH протекает по второму порядку. На основании прямых кинетич. измерений и пересчетов по литературным данным составлен следующий ряд по возрастающей активности нуклеофильных реагентов (в скобках указана энергия активации в *ккал/моль* и энтропия активации в энтр. ед.): для ^-OH 17,5, —15,4; $C_6H_5O^-$ 14,7, —20,2; CH_3O^-; пиперидин 10,5, —30,5; $C_6H_5S^-$ 7,9, —28. Отмечено, что нуклеофильная активность реагентов меняется обратно их основности: из изученных реагентов ^-OH является наиболее сильным основанием и наиболее слабым нуклеофильным агентом. Механизм р-ции Шоттен — Баумана рассматривается авторами на основе низкой нуклеофильной активности ^-OH. А. Ш.

3456. Термическая полимеризация метиллинолеата. Часть 1. Некаталитическая реакция. Часть 2. Каталитическая реакция. Рашман, Симпсон (The thermal polymerization of methyl linoleate. Part 2. The catalyzed reaction. Rushman D. F., Simpson Elizabeth M. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 2, 230—241 (англ.)

Часть 1. С целью выяснения механизма димеризации метиллинолеата (I) исследована термич. полимеризация I с добавкой метилстеарата в качестве инертного разбавителя при т-рах 280—313°. Кол-во сопряженного диенового изомера (II) определялось спектрофотометрически (максимум при 231—233 *мμ*). Кол-во образовавшегося димера (III) определялось методом молекулярной дистилляции. Р-ции сопряжения и димеризации имеют второй порядок по отношению к конц-ии I, причем энергии активации и предэкспоненциальные члены ур-ния Аррениуса для первой р-ции равны соответственно 47 *ккал/моль* и 10^{15} *см³/моль сек*, для второй р-ции 31 *ккал/моль* и 10^9 *см³/моль сек*. Начальная скорость димеризации не равна нулю, хотя конц-ия II вначале равна нулю. Конц-ия II постепенно увеличивается, не достигая стационарного периода. Следовательно, образование II не является контролирующей стадией димеризации. Расчет показывает, что образование III идет значительно быстрее, чем расход II, т. е. большая часть III образуется путем прямой р-ции между молекулами I. Предложенный механизм димеризации заключается в акцептировании α-метиленового атома водорода молекулы I второй молекулой I с образованием двух свободных радикалов: $—CH=CH—CH_2—CH—+—CH=CH—CH_2—CH=CH—\rightleftarrows —CH=CH—\dot{C}H—CH=CH—(R_1)+—\dot{C}H—CH_2—CH_2—CH=CH—(R_2)$. Соединение радикалов R_1 и R_2 друг с другом приводит к образованию III.

Часть 2. Исследовалась термич. полимеризация I при 300° в присутствии метилстеарата в качестве инертного разбавителя и антрахинона (IV) в качестве катализатора. Роль IV заключается в передаче α-метиленового атома H от одной молекулы I к другой через семихинонную форму IV. Дано кинетич. выражение для скорости димеризации и скорости образования II, которое хорошо согласуется с эксперим. данными. Скорость димеризации увеличивается при повышении конц-ии IV до 0,5% и остается постоянной при бо́льших конц-иях IV. Скорость образования II линейно возрастает с повышением конц-ии IV во всем изученном интервале конц-ий (до 2 мол.%). И. Т.

3457. Кинетика разложения хлорамфеникола в растворах. III. Природа, особый катализ водородным ионом и температурные зависимости реакции деградации. Хигути, Маркус (The kinetics of degradation of chloramphenicol in solution. III. The nature, specific hydrogen ion catalysis, and temperature dependencies of the degradative reactions. Higuchi Takeru, Marcus Arnold D.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 9, 530—535 (англ.)

Исследовалась деградация антибиотика хлорамфеникола (I) в водн. р-рах при различных pH. Показано, что при pH < 7 единственным путем деградации I является гидролитич. отщепление амидной группы, в значительной мере катализируемое ионом H^+. Энергия активации *E* некатализированной (при pH 6,00—4,65) мономолекулярной р-ции деградации I равна 20,2 *ккал/моль*, *E* катализированной ионами H^+ р-ции второго порядка составляет 19,5 *ккал/моль*. Катализ недиссоциированной уксусной к-той и ионом HPO_4^{2-} выражен в значительно меньшей степени. Часть II см. РЖХим, 1955, 28520. А. Р.

3458. Каталитическое разложение гипохлорита кальция в водном растворе. Прокопчик А. Ю., Яницкий И. В., Ж. физ. химии, 1954, 28, № 11, 1999—2005

Изучено каталитич. разложение водн. р-ров $Ca(OCl)_2$ в присутствии катализаторов — $Co(OH)_3$, (I), $Ni(OH)_3$ (II) и $Fe(OH)_3$ (III) с различными добавками. Опыты проводились в затемненном сосуде при т-ре 50° в присутствии избытка $Ca(OH)_2$ (pH 10—12). $PbCl_2$ полностью уничтожает каталитич. активность (КА) I, соединения As, Cd, Mn, Bi, Mg, W, Cr, Si снижают КА I, соли Sr, Ti, K, Na инертны; соли Ce, Ba, Sn являются промоторами разложения. В случае II соединения Pb, As, Mg, Bi, Zn, W, Mn являются ингибиторами разложения; соли Al, Ce, Sn — промоторами. Для ряда добавок: As в случае I и As, Bi, Zn, Mn, B, Cr в случае II существует оптимальное соотношение катализатора и ингибитора, для II и III обнаружено ингибиторное действие иона SO_4^{2-}. На КА III не оказывают влияния соединения Mn, Bi, Pb, Cr, Mo, W, Se, Mn, B. Промоторами являются соли: Cd, Sn, Ce, Zn, Ti, Sr, Ba, Al. Ингибиторное действие As на III пропорционально его кол-ву, а $Zn(OH)_2$ вследствие старения коллоида быстро утрачивает ингибиторные свойства. Осадок $Ca(OH)_2$ является сильным ингибитором II, % разложения снижается втрое и особенно в присутствии III; на I $Ca(OH)_2$ влияния не оказывает. Колл. кремневая к-та обнаруживает значительное ингибиторное действие, которое растет с увеличением конц-ии. При молярном соотношении III: $SiO_2 \approx 1:1,1$ КА III почти полностью уничтожается, что авторы объясняют взаимодействием противоположно заряженных частиц III и ингибитора, приводящим к уменьшению активной поверхности катализатора. И. Х.

3459. Кинетика восстановления треххлористым титаном азобензола и 4-аминоазобензола. Ладж, Стабс, Хиншелвуд (The kinetics of the reduction by titanous chloride of azobenzene and 4-aminoazobenzene. Large N. R., Stubbs F. J., Hinshelwood Cyril), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2736—2743 (англ.)

Кинетика восстановления $TiCl_3$ *транс*-изомеров азобензола (I) и 4-аминоазобензола (II) изучалась в 42,5%-ном водн. C_2H_5OH путем спектрофотометрич. определения азосоединения. Продуктами р-ции в случае I являются бензидин (84%) и анилин, в случае II — анилин и *n*-фенилендиамин. В случае *цис*-изомеров р-ция идет очень быстро, в связи с чем проводилась тщательная очистка реагентов от *цис*-изомеров и р-ция велась в полной темноте во избежание фотохим. изомеризации. Р-ции I и II с $TiCl_3$ бимолекулярны. В случае I константа скорости *k* не зависит от [HCl], в случае II *k* падает с ростом [HCl] при конц-иях 0—0,5 *M* и резко возрастает (приблизительно как $[HCl]^2$) при конц-ях выше 2*M*. На состав продуктов [HCl] не влияет. Увеличение $[Cl^-]$ также сильно ускоряет процесс. При [HCl]-2,2 *M*

энергия активации равна 16,0 *ккал/моль* для **I** и 12,7 для **II** и не зависит от [HCl]. Наблюдаемые закономерности объясняются предположением, что скорость р-ции определяется переходом электрона от $TiCl_3$ к катиону $C_6H_5NH^+NH^+C_6H_5$ (**III**). Действие Cl^- объясняется стабилизацией анионами катиона **III**. Характер зависимости *к* от [HCl] при малых [HCl] указывает, что $TiCl_3$ реагирует в частично гидролизованной форме. Д. К.

3460. Специфические эффекты при кислотном катализе ионообменными смолами. III. Некоторые наблюдения по действию многовалентных катионов. Бернхардт, Гарфилд, Хамметт (Specific effects in acid catalysis by ion exchange resins. III. Some observations on the effect of polyvalent cations. Bernhard Sidney A., Garfield Eugene, Hammett Louis P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 991—992 (англ.)

Каталитическое действие слабо поперечно связанной полистиролсульфокислоты в р-ции гидролиза этиловых эфиров уксусной (**I**) и капроновой (**II**) к-т изучалась путем определения мономолекулярной константы скорости гидролиза при 40° в 70%-ном водн. ацетоне. Константа *к* (*л/моль мин*), отнесенная к числу молей иона H^+ в смоле, принимающих участие в процессе, на 1 *л* р-ра, равна в случае исходной смолы для **I** и **II** соответственно $12{,}2 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}62 \cdot 10^{-5}$. Замещение части H^+ на Mg^{2+} не меняет *к*; замена части H^+ на $[(CH_3)_3N^+CH_2]_2$ значительно снижает *к*. В случае более сильно поперечно связанной смолы IR = 120 замена примерно половины H^+ на Na^+ заметно снижает, а замена на Ba^{2+} несколько увеличивает каталитич. свойства смолы. Часть II см. РЖХим, 1955, 23302. Д. К.

3461. Об уточнении понятий «энергия активации» и «элементарный акт» для твердого состояния вещества. Архаров В. И., Тр. Ин-та физики металлов Уральского фил. АН СССР, 1955, № 16, 40—52 См. РЖХим, 1955, 9228.

3462. Реакции с активированными твердыми веществами. Хедвалль (Reactions with activated solids. Hedvall I. A.), Chalmers tekn. högskol. handl., 1954, № 151, 23 (англ.)

3463. Образование и растворение сульфидов металлов. Пол (The formation and dissolution of metal sulfides. Pohl Herbert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2182—2184 (англ.)

Показано, что скорость растворения сульфидов Fe, Zn и Cd в HCl является р-цией 1-го порядка по $[H^+]$, из чего сделан вывод, что р-ция образования сульфидов протекает по следующему механизму: $M^{2+} + HS^- \rightarrow (M \cdot SH)^+ \rightarrow MS + H^+$. Б. З.

3464. Исследование реакции обмена брома в системе: кристаллическая Hg_2Br_2 — газообразный бром с применением радиоактивных индикаторов. Дерень, Хабер, Хальперн, Полячек (Badanie reakcji wymiany bromu w układzie: krystaliczny bromek rtęciawy — brom gazowy z zastosowaniem wskaźników promieniotwórczych. Derén J., Haber J., Halpern A., Polaczek A.), Roczn. chem., 1954, **28**, № 4, 673—675 (польск.; резюме англ.)

Исследован изотопный обмен между осажденной Hg_2Br_2, меченной радиоактивным бромом (полученным по методу Сцилларда—Чалмерса), и газообразным бромом. Закономерной зависимости степени обмена от т-ры (70—190°) не установлено. Повидимому, обмен протекает как на поверхности, так и внутри кристаллов. Б. К.

3465. Изотопный обмен между тетраэтилсвинцом и радиоактивным металлическим свинцом. Джента, Ансалони (Scambio isotopico tra piombo tetraetile e piombo metallico radioattivo. Genta Vinicio, Ansaloni Antonietta), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 9, 921—926 (итал.)

Исследование изотопного обмена между тетраэтилсвинцом (**I**) и содержащим RaD металлич. Pb и его соединениями (PbO, PbS и $PbSO_4$) в интервале т-р 25—180° и времени контакта 0,5—450 час. Обмен не идет с PbO, PbS и $PbSO_4$. С металлич. Pb обмен протекает при 80—150°, наиболее быстро (до 96% за 30 час.) при 105—130°; выше 150° идет быстрое разложение **I**. Предполагается, что процесс обмена происходит не только за счет образования свободных этильных радикалов, но и в результате перестройки молекулы **I**. Щ. В.

3466. Кинетика оксосинтеза. Сообщение II. Натта, Эрколи, Кастеллано (Cinetica dell'ossosintesi. Nota II. Natta G., Ercoli R., Castellano S.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 1, 6—17 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Исследована кинетика оксосинтеза на примерах гидроформилирования циклогексена, 2-этилгексена-1 и пропилена при 110 и 120° в присутствии $[Co(CO)_4]_2$. При постоянном давлении CO (P_{CO}) и при давлениях H_2(P_{H_2}) 25—110 *ата* р-ция имеет 1-й порядок; при постоянном P_{H_2} скорость р-ции имеет максимум при 110—120° при P_{CO} 8—12 *ата*. При дальнейшем повышении P_{CO} скорость р-ции падает обратно пропорционально P_{CO}. Р-ция первого порядка также по олефину, тогда как кажущийся порядок р-ции, считая на кол-во растворенного Co-катализатора изменяется в зависимости от P_{CO}. При соотношении $H_2 : CO = 1$ скорость р-ции не зависит от общего давления в интервале 30—400 *ата*. Изучение условий равновесия между $[Co(CO)_4]_2$ и $[Co(CO)_3]_4$ и CO показало, что наличие максимума скорости р-ции при давлении CO 8—12 *ата* связано с оптимальным соотношением между тетра- и трикарбонилом Co в реакционной смеси. На основании полученных данных предложен механизм синтеза с участием Co-гидрокарбонила, наиболее медленной стадией, определяющей скорость р-ции, предполагается взаимодействие комплекса $HCo(CO)_3 \cdot C_nH_{2n}$ с $HCo(CO)_4$ с образованием альдегида и $[Co(CO)_3]_2$. Отмечается практическое значение показанной в работе возможности при больших P_{H_2}/P_{CO} проводить каталитический оксосинтез при более низких давлениях (40—60 *ата*) с большей скоростью, чем при высоких давлениях при $P_{H_2}/P_{CO} = 1$. Сообщение I см. Chimica e industria, 1952, **34**, 503. В. Щ.

3467. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. Иоффе И. И., Шерман Ю. Г., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 12, 2095—2106

Кинетика окисления нафталина (**I**) во фталевый ангидрид (**II**) на смешанном ванадиево-калиево-сульфатном катализаторе изучалась при 260—400°. Для обеспечения изотермичности во всей массе катализатор наносился тонким слоем на шарик ртутного термометра. В продуктах р-ции определялись **II**, 1,4-нафтохинон, CO_2, CO и малеиновый ангидрид. Скорость р-ции в кинетич. области (до 300°) описывается приближенным ур-нием $d(C_{10}H_8)/d\tau = k_1[O_2]/\{1 + k_2[\text{Пр}]^{\frac{1}{2}}\}$, где $[C_{10}H_8]$, $[O_2]$ и [Пр] — конц-ии в *моль/л* **I**, O_2 и продуктов р-ции, τ — время контакта в сек. Для констант k_1 и k_2 найдены выражения: $k_1 = 5{,}13 \cdot 10^9 \exp(-27400/RT)$; $k_2 = k_2^0 + B \exp(Q/RT)$ ($k_2^0 = 0{,}9 \cdot 10^7$ — предельное значение, к которому стремится k_2 с ростом т-ры, $B = 2 \cdot 10^{12}$ не зависит от т-ры, $Q = 47{,}5$ *ккал/моль* — среднее значение теплоты адсорбции продуктов р-ции, вычисленное графически из зависимости $\lg(k_2 - k_2^0)$ от $1/T$) При 300—400° р-ция переходит в диффузионную область и кажущийся порядок р-ции понижается до 0,5. Нижняя температурная граница перехода повышается с ростом исходной конц-ии **I**. Авторы предполагают,

что факторами, определяющими скорость процесса, являются десорбция продуктов р-ции и скорость окисления поверхностного слоя катализатора, восстанавливающегося при взаимодействии с молекулами I. З. М.

3468. **Кинетика обмена водорода с натрием на монофункциональных катионообменных смолах, содержащих карбоксильные группы. Конуэй, Грин, Рейкенберг** (The kinetics of sodium-hydrogen exchange on a monofunctional cation exchange resin containing carboxyl groups. Conway D. E., Green J. H. S., Reichenberg D.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 377, 511—520 (англ.)

Кинетика обмена водорода на натрий в амберлите IRC-50 (слабокислая катионообменная смола, содержащая карбоксильные группы) изучалась на сферич. зернах диам. $d = 250-300$ и $d = 500-600$ μ (до набухания) при конц-иях Na^+ 0,01, 0,1 и 1 н. Скорость обмена не зависит от конц-ии Na^+ и обратно пропорциональна d^2. Полученные результаты указывают, что суммарный процесс лимитируется диффузией ионов H^+ в зернах. Эффективный коэфф. диффузии $D_i = 3{,}92 \cdot 10^{-9}$ *см²/сек* и на 2—3 порядка меньше, чем D_i в сульфокислотных смолах. Поскольку содержание H_2O в набухшем состоянии у обоих типов смол одного порядка, резкие отличия в D_i могут быть объяснены, по мнению авторов, лишь низкой конц-ией H^+ в амберлите из-за низкой диссоциации групп COOH. С этим хорошо согласуется величина 10^{-3} для степени диссоциации, найденная в предположении, что процесс диссоциации в смоле подчиняется закону действующих масс. Д. К.

3469. **Свойства поверхности и активность катализаторов. Папе** (Propriétés de surface et activité catalytique. Papée Denis), Bull. soc. chim. France, 1954, № 11—12, 91—101 (франц.)

Обзор. Библ. 123 назв. Л. М.

3470. **О температуре пламени. Кауко, Эздурмус** (Über die Flammentemperatur. Vorläufige Mitteilung. Kauko Yrjö, Özdurmus S.), Suomen kem., 1955, **28**, № 3, 110 (нем.)

Отмечается совпадение т-ры пламени горелки, вычисленной (как адиабатической т-ры) из соотношения горючее : воздух и измеренной оптическим пирометром по свечению тонкой Pt-проволоки. А. С.

3471. **Влияние турбулентности на начальный период распространения пламени. Олсен, Гейхарт** (Effect of turbulence on incipient flame propagation. Olsen H. L., Gayhart E. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 402—403 (англ.)

Исследовалось влияние турбулентности (Т) потока на скорость распространения пламени (СРП) в сравнении с ламинарным потоком с помощью скоростной шлирен-киносъемки. Установлено, что Т изменяет форму пламени и что изотропич. Т не повышает СРП. Повышение СРП связано с увеличением эффективности источника Т и с определенным положением последнего по отношению к направлению пламени. А. Б.

3472. **Окисление сероуглерода в газовой фазе. Уэбстер, Уолш** (Gas phase oxidation of carbon disulphide. Webster P., Walsh A. D.), Fuel, 1955, **34**, № 2, 244—245 (англ.)

Исследование окисления CS_2 кислородом, проведенное статич. методом, подтвердило наличие нижнего $P_н$ и верхнего P_b пределов воспламенения (Загулин А. В., Z. phys. Chem. 1928, **B — 1**, 275). С уменьшением конц-ии CS_2 до 1% $P_н$ и асимптотич. т-ра T' понижаются, а при дальнейшем обеднении смеси повышаются. P_b с обеднением смеси повышается. Миним. значение $T' \approx 80°$. Воспламенению смеси обязательно предшествует свечение. Возможность его в смесях с 1% CS_2 указывает на взрывную опасность даже при незначительных утечках паров CS_2. Период индукции для свечения сокращается с давлением по гиперболич. закону и почти равен периоду индукции взрыва. Увеличение диаметра сосуда понижает $P_н$ для взрыва и свечения и повышает P_b, что отлично от влияния диаметра на верхний предел взрыва смеси $H_2 + O_2$. Примесь инертных газов понижает P_b для свечения и повышает $P_н$ для взрыва, что указывает на его тепловую природу. Добавка SO_2 слегка повышает $P_н$ свечения, значительно $P_н$ взрыва и резко снижает P_b; SO_2 уничтожает влияние диаметра сосуда на P_b и на свечение выше P_b. Предполагается, что такое же торможение оказывает и SO_2, образующийся в процессе окисления CS_2. А. С.

3473. **Влияние начальной температуры смеси на скорость распространения пламени в смесях воздух-метан, воздух-пропан и воздух-этилен. Даггер** (Effect of initial mixture temperature on flame speed of methane-air, propane-air and ethylene-air mixtures. Dugger Gordon L.), Aircraft Engng, 1953, **25**, № 291, 150 (англ.)

По внешней кромке тени, отбрасываемой конусом ламинарного пламени бунзеновской горелки, определены в функции от состава смеси скорости распространения пламени (СРП) в метано-воздушных смесях (начальные т-ры от —132 до + 342°, а также в пропано-воздушных и этилено-воздушных смесях (начальные т-ры от —73 до + 344°). Максим. СРП прогрессивно возрастает с т-рой. Процентное изменение СРП с начальной т-рой у всех трех топлив располагается (в порядке убывания) в ряд от CH_4 к C_3H_8 и C_2H_4. Выведены эмпирич. ур-ния между максимальной СРП и начальной т-рой в исследованном для каждого топлива диапазоне т-р. Теневые фотографии в фиксированном пучке параллельных лучей для всех топлив дают постоянное отношение СРП измеренных по внешней и внутренней кромкам конуса пламени, не зависящее ни от т-ры, ни от состава смеси. СРП в пропано-воздушных смесях не зависит от диаметра трубки (10—22 *мм*) и чисел Рейнольдса (1500—2100). Наблюденная зависимость СРП от т-ры для каждого топлива хорошо объясняется как тепловой теорией Семенова, так и теорией Танфорда и Пиза. На роль активных радикалов в распространении пламени указывает линейная зависимость между максимальной СРП и равновесными конц-иями радикалов у всех трех топлив. А. Е.

3474. **Реакционная зона в газовой детонации. Кистяковский, Кидд** (The reaction zone in gaseous detonations. Kistiakowsky G. B., Kydd Paul H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1940—1941 (англ.)

Для подтверждения теории Зельдовича — Неймана методом абсорбции Х-лучей (Kistiakowsky, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1611) определялось изменение плотности d от фронта ударной волны (УВ) до завершения хим равновесия при детонации смеси 70% H_2 + 30% O_2 с примесью Xe. При давл. $\lesssim 115$ *мм* рт. ст. регистрируется зона р-ции конечной протяженности с резким повышением d во фронте УВ и последующим ее снижением. Длительность реакционной зоны примерно обратно пропорциональна квадрату давления реагирующей смеси. Регистрируемое значение d в УВ меньше расчетного, составляющего 5,4—4,8 d_0 в УВ и 1,7 d_0 в равновесной точке, что объясняется недостаточной разрешающей способностью метода. Реакционная зона не регистрируется при более высоких давлениях и при добавке к смеси вместо 12 *мм* рт. ст. Xe 309 *мм* Ar. А. С.

3475. **Обобщенные уравнения горения углеродного канала. Адаменко С. П.**, Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 12, 2081—2087

Выводятся ур-ния для изменения вдоль канала усредненных по сечению конц-ий CO_2 и O_2 с учетом гомог. р-ции CO и O_2. Предполагается, что т-ра постоянна в каждом сечении, но меняется вдоль канала; процесс считается квазистационарным, спец. предположений об изменении коэфф. диффузии по сечению не делается. Автор выражает коэфф. ур-ний через безразмерные параметры и формулирует неравенства, характеризующие диффузионную и кинетич. области процесса горения при совместном протекании р-ций $C + O_2$ и $C + CO_2$. Решение ур-ний, полученное в предположении изотермичности процесса, отсутствии гомог. р-ций и при частном виде распределения конц-ий по сечению, совпадает по форме с полученным ранее (Колодцев Х. И. В сб.: Горение углерода. Ред. Предводителев. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 374). А. Г.

3476. **Воспламенение капель топлива при падении их в окислительной атмосфере. Вуд, Чарвония** (The ignition of fuel droplets descending through an oxidizing atmosphere. Wood H. L., Charvonia D. A.), Jet Propuls., 1954, **24**, № 3, 162—165 (англ.)

В связи с проблемой сгорания жидких ракетных топлив исследовался механизм воспламенения одиночных капель триэтиламина (I), аллиламина (II) и циклогексена (III) при свободном их падении в парах дымящейся 97%-ной HNO_3. Азотная к-та поступала по каплям в испарительную колбу при 350° и после перегрева паров до 550° — в вертикальную реакционную трубу из пирекса прямоугольного сечения, помещенную в обогревательную рубашку. Горючее вводилось по каплям через капилляр с оттянутым концом различного диаметра. Эквивалентный диаметр капли эллипсоидальной формы $d = (a^2b)^{1/3}$, где a и b — большой и малый диаметр капли, определяемые фотографированием. С помощью кинокамеры с частотой съемки 2000 кадров в 1 сек. определялся момент возникновения пламени в смеси паров горючего и HNO_3 (воспламенение пара) на значительном расстоянии от капли, затем регистрировалось распространение пламени вплоть до момента достижения им падающей капли (воспламенение капли). Т-ра паров HNO_3, необходимая для воспламенения, и задержка воспламенения τ минимальна для I (<350) и максимальна для III. При понижении темп-ры τ для II и III возрастают, но при т-рах $>500°$ τ остается постоянной. Изменение диаметра капли в пределах 2,6—4,2 *мм* не дало определенного эффекта в отношении τ, что авторы приписывают неопределенности подлинного размера капли, вследствие распада капель большого диаметра при отделении от капилляра. А. С.

3477. **Исследование пламени жидкого гидразина. Грей, Кей** (Stability of the decomposition flame of liquid hydrazine. Gray Peter, Kay J. C.), Research, 1955, **8**, № 1, S3—S5 (англ.)

Изучался процесс горения жидкого N_2H_4 в стеклянной трубе диам. 3—30 *мм* при воспламенении с верхнего конца трубы. Разложение пламени идет в парах по ур-нию: $N_2H_{4(ж)} = {}^1/_2N_2 + NH_3 + {}^1/_2H_2$. По мере выгорания уровень N_2H_4 снижается и пламя разделяется на две зоны. Внутри трубы, ближе к мениску, происходит разложение пламени, в результате чего H_2 и NH_3 диффундируют и сгорают в воздухе над отверстием трубы желтоватым диффузионным пламенем. Изучен механизм тушения пламени N_2H_4 в условиях повышенного давления и разрежения. Установлена тепловая природа процесса. А. Б.

3478 К. **Реакция атомов и свободных радикалов. Изд. 2-е. Стиси** (Atomic and free radical reactions. Steacie Edgar William Richard. 2 ed., New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1954, 11 ℱ. 4 s.; vol. 1, X, 485 p.; vol. 2, III, 486—901 p.) (англ.)

3479 Д. **Некоторые вопросы кинетики разложения перекиси водорода солями железа. Богданова-Березовская И. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. политехн. ин-т, Л., 1955

См. также: Реакционная способность и строение 3135, 3145, 3398, 3531, 3727—3732, 3740. Кинетика и механизмы реакций 3140—3144, 3480, 3735, 4036—4038, 4040, 4042, 4043, 4055, 4730. Гетерогенный катализ 3652. Др. вопр. 5006

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

3480. **Реакция гидрогенизации пропилена, фотосенсибилизированная парами ртути, и энергия активации реакции $C_3H_7 + H_2 = C_3H_8 + H$. Хой, Ле-Рой** (The mercury photosensitized hydrogenation of propylene and the activation energy of the reaction $C_3H_7 + H_2 = C_3H_8 + H$. Hoey G. R., Le Roy D. J.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 580—588 (англ.)

Реакция, инициируемая возбужденными атомами Hg в смеси $C_3H_6 + H_2$, изучалась в интервале т-р от комнатной до 320°. Приблизительно до 75% начального давления C_3H_8 давление смеси при р-ции падает с постоянной скоростью. Средний состав продуктов при комнатной т-ре и давлениях C_3H_6 от 10 до 53,6 *мм* и H_2 от 115 до 380 *мм*: 2,3-диметилбутан 46,0%, C_3H_8 36,6%, CH_4 4,9%, C_4H_{10} 1%, C_4H_8 1%, неидентифицированные продукты фракции C_6 4,5%, фракция C_5 2,3%. Соотношение между кол-вами образующихся продуктов не зависит от состава исходной смеси. Исключение составляет 4-метилпентен-1, кол-во которого возрастает при увеличении относительных кол-в C_3H_6. При 320° основными продуктами являются C_3H_8 и 2,3-диметилбутан, наряду с ними образуются: C_2H_4, C_2H_6, C_4H_8, C_4H_{10}, CH_4 и фракция C_5. Скорости образования C_3H_8 и падения давления в системе при 320° линейно возрастают с увеличением давления H_2. Этот факт объяснен р-цией $C_3H_7 + H_2 = C_3H_8 + H$ (1). Из данных по влиянию H_2 на скорость падения давления при 260—320° и отношении $H_2 : C_3H_6$ порядка 20 : 1 получено значение энергии активации р-ции (1)$\sim$12,5 *ккал/моль*. По проведенной оценке при комнатной т-ре отношение константы скорости рекомбинации к константе скорости диспропорционирования изопропильных радикалов равно приблизительно 2. И. Ш.

3481. **Светочувствительность внутрикомплексных соединений железа. Хилл-Коттингем** (Photosensitivity of iron chelates. Hill-Cottingham D. G.), Nature, 1955, **175**, № 4451, 347—348 (англ.)

Растворы внутрикомплексных соединений Fe с этилендиаминтетрауксусной (I), диэтилентриаминпентауксусной и N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной к-тами, будучи вполне устойчивыми в темноте, заметно разлагаются на дневном свете. В результате фотохим. разложения образуется коллоидная $Fe(OH)_3$, что соответствует предложенной ранее схеме разложения комплексов Fe^{3+} — I (Jones S. S., Long F. A., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 25). Все 3 комплекса Fe были испытаны в качестве источника питания для растений. Предположено, что корни усваивают комплексную молекулу целиком и переносят ее к листьям в неизмененном виде. В листьях, вследствие большой светочувствительности, комплекс восстанавливается, образуя устойчивое соединение Fe^{2+} — I, из которого Fe может извлекаться или за счет более сильного комплексообразова-

ния с белками, или замещаться другими ионами, напр. Cu и Zn. Аналогичные внутрикомплексные соединения Cu и Ni не обладают светочувствительностью. А. Г.

3482. **Тушение флуоресценции флавоноидами и другими веществами. Мак-Лафлин, Сент-Дьёрдь** (The quenching of fluorescence by flavonoids and other substances. McLaughlin Jane A., Szent-Györgyi Albert), Enzymologia, 1954, **16**, № 6, 384—391 (англ.; резюме нем.)

Высказано предположение, что биологич. активность флавоноидов (в частности, защитное действие по отношению к ионизирующему излучению) связана с их способностью поглощать падающую или вторичную радиацию или дезактивировать возбужденные молекулы. В связи с этим исследовано тушение флуоресценции р-ров хризена и родамина Б флавоноидами и другими органич. соединениями с близким строением. Установлено, что тушение флуоресценции ароматич. углеводородов различными флавоноидами и нитрофенолами является динамическим и происходит с разной эффективностью. Тушение же галоидофенолами флуоресценции основных красителей типа родамина является статическим и связано с образованием комплексов. А. Т.

3483. **Окисление ферросульфата ионизирующими лучами. Опыты с лучами 31 *Мэв* и 180 *кэв*. Фриц-Нигли, Шмидлин-Месарош** (Die Oxydation von Ferrosulfat mit ionisierenden Strahlen Experimente mit 31 MeV- und 180 keV-Strahlen. Fritz-Niggli Hedi, Schmidlin-Mészáros J.), Strahlentherapie, 1954, **95**, № 4, 551—555 (нем.; резюме англ., франц.)

Исследовано окисление Fe^{2+} в $0,895 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ре $FeSO_4$ в ацетатном буфере при pH 4 под действием рентгеновского излучения с энергией 31 *Мэв* и 180 *кэв*. Р-ры $FeSO_4$ насыщались воздухом или кислородом. Облучение проводилось в плексигласовых сосудах. Доза определялась ионизационной наперстковой камерой. Кол-во неокисленного железа определялось фотометрически в виде орто-феррофенантралинового комплекса при длине волны 431 и 477 *мμ*. Содержание Fe^{2+} в облученных р-рах падает линейно с дозой и при 90 000 *рентген* наступает почти полное окисление. Наиболее точные результаты получены при дозе 25 000 *рентген*, когда выход для обоих излучений одинаков и равен 4,02 на 32,5 *эв*. С. Б.

3484. **Количественное изучение реакций, вызванных излучением. Часть II. Окисление ферросульфата α-частицами. Миллер, Уилкинсон** (Quantitative studies of radiation-induced reactions. Part 2. The oxydation of ferrous sulphate by alpha-particles. Miller N., Wilkinson J.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 7, 690—710 (англ.)

Исследовалось действие α-лучей Po^{210} и γ-лучей Co^{60} на разб. водн. р-ры $FeSO_4$. Растворенный сульфат Po содержал 5 *мкюри/мл*. В качестве внешнего источника α-лучей использовались 20 *мкюри* Po, осажденного электролитически на платиновом диске и покрытого слоем слюды толщиной 1,5 *мг/см²*. Мощность дозы определялась ионизационной камерой, заполненной Ar. Значение энергии, необходимой для образования одной пары ионов, принято равным 26,3 *эв*. При использовании внешнего источника при конц-ии $FeSO_4$ меньшей 0,001 *M* выход $G_{Fe^{3+}}$ зависит от перемешивания. Выход окисления $FeSO_4$ в 0,8 н. H_2SO_4, насыщенной воздухом, равен $5,94 \pm 0,1$ иона на 100 *эв*. В р-ре, насыщ. воздухом, $G_{Fe^{3+}}$ не зависит от конц-ии $FeSO_4$ в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ *M*. При уменьшении конц-ии $FeSO_4$ ниже $5 \cdot 10^{-4}$ *M* $G_{Fe^{3+}}$ падает. $G_{Fe^{3+}}$ не зависит от конц-ии H_2SO_4 (0,8—0,005 н.) для 0,001 *M* $FeSO_4$. При уменьшении конц-ии к-ты ниже 0,005 н. $G_{Fe^{3+}}$ падает. В дегазированных р-рах $G_{Fe^{3+}}$ в 1,7 раза меньше, чем в присутствии воздуха. В этом случае $G_{Fe^{3+}}$ не зависит от конц-ии $FeSO_4$ в интервале $4 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-3}$ *M* и от конц-ии H_2SO_4 в интервале 0,8 — 0,01 н. (для 0,001 *M* $FeSO_4$). Большое влияние дегазации и независимость выхода от pH в дегазированных р-рах объясняется конкуренцией между р-циями $H + H = H_2$ и $H + H^+ = H_2^+$. При добавлении к р-ру 0,001 *M* $FeSO_4$ в 0,8 н. H_2SO_4, насыщенному воздухом, 0,0006 *M* C_2H_5OH $G_{Fe^{3+}}$ возрастает в 1,64 раза, но при последующем добавлении 0,001 *M* NaCl принимает прежнее значение. Образование H_2 происходит с выходом, равным для α-лучей 0,262, для γ-лучей Co^{60} 0,0274 от величины $G_{Fe^{3+}}$ (для γ-лучей Co^{60} $G_{Fe^{3+}}$ в 0,8 н. H_2SO_4 принят равным 15,5). Считая, что разложение H_2O при действии ионизирующего излучения происходит по двум суммарным р-циям $H_2O \rightarrow H + OH$ (1) и $2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$ (2), авторы нашли долю каждой р-ции для использованных видов излучения. Для α-лучей Po^{210} доля р-ции (1) равна 0,815, для γ-лучей Co^{60} 0,188. Для общего числа молекул H_2O, распавшихся по р-циям (1) и (2), авторы получают для α- и γ-лучей, соответственно, 3,82 и 4,51. Авторы считают, что их результаты подтверждают теорию горячих точек (Allene, Faraday Soc. Discussion, 1952, 12, 79). Часть I см. Faraday, Soc. Discussion, 1952, **12**, 50. Л. Б.

3485. **Новые работы Митчелла по образованию скрытого изображения в кристаллах галоидного серебра. Клейн** (Die neuen Arbeiten von Mitchell über die Entstehung des latenten Bildes in Silberhalogenidkristallen. Klein E.), Photogr. Korresp., 1954, **90**, № 4, 52—58 (нем.)

Обзор работ Митчелла (РЖХим, 1953, 4329; 1954, 16069, 19632). Библ. 9 назв. А. Х.

3486. **Регрессия центров скрытого фотографического изображения. Казанцев Б. И., Мейкляр П. В.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 1, 70—76

Исследована регрессия центров и субцентров скрытого изображения в диапозитивных, репродукционных и изоортохроматич. пластинках. Эмульсионному слою сообщали через оптич. клин постоянную экспозицию (*H*) либо непрерывно в течение 100 сек. (t_0), либо в два приема t_1 и t_2, так что $t_1 + t_2 = t_0$, с темновой паузой (τ = 1—30 суток) между ними. Величина регрессии оценивалась по смещению ($\Delta \lg H$) характеристич. кривой для слоя с прерывистой экспозицией относительно кривой для слоя с непрерывной экспозицией при постоянном значении оптич. плотности (D = 1 или 1,5). Анализ кривых зависимости регрессии ($\Delta \lg H$) от τ показывает, что скорость регрессии не может быть представлена ур-ниями скорости мономолекулярной или бимолекулярной р-ций, а изменяется потому же гиперболич. закону, что и спадание фотопроводимости (Мейкляр П. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 42) или затухание люминесценции (Голуб С. И., Тр. Одесск. ун-та, 1951, **3**, 41) в кристаллах галоидного Ag. Сделан вывод, что кинетика регрессии скрытого изображения подобна кинетике последних двух процессов, т. е. она определяется электронным бимолекулярным рекомбинационным процессом, напр., рекомбинацией атомов Br и Ag. Непригодность ур-ния мономолекулярной р-ции указывает, по мнению авторов, не неправильность окислительной теории регрессии, а ускоряющее действие O_2 и H_2O на регрессию приписано влиянию этих в-в на кинетику электронных процессов. Обработка пластинок бурой сильно замедляет регрессию. А. Х.

3487. **Энергия активации фотографического химического проявления. Суган, Фуруити** (On the activation energy of photographic chemical development. Sugai Shintaro, Furuichi Ji-

г о), J. Fac. Sci. Hokkaidô Univ., 1953, ser. 2, **4**, № 4, 253—267 (англ.)

Исследована температурная зависимость (в интервале 0°—35°) времени проявления t, необходимого для увеличения оптич. плотности D от 0,1 до 0,4 или от 0,2 до 0,5. Зависимость $\lg t$ от $1/T$ выражается прямыми, из наклона которых определена энергия активации U. При проявлении метоловым проявителем период индукции отсутствует и для эксперим. AgBr-AgJ-эмульсий, содержащих 0, 2,5, 7 и 40 мол. % AgJ, U равна соответственно 0,52, 0,63, 0,66 и 0,91 *эв*; для фабричной AgBr-AJ-эмульсии $U = 0{,}64$ *эв*. С ростом конц-ии AgJ период индукции увеличивается. При проявлении гидрохиноновым или метоловым проявителем того же состава, но содержащим 4 *г* KBr, наблюдается значительный период индукции и значения U на $\sim 0{,}1$ *эв* выше приведенных. Отмечена близость величин U для проявления чистого AgBr и для ионной проводимости крупных кристаллов AgBr. А. Х.

3488. Исследование процесса проявления фотографических слоев оптическим методом. Броун Ж. Л., Нестеровская Е. А., Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесского ун-та, 1954, **5**, 57—60

Дифференциальный метод исследования центров тонкой структуры (Кириллов Е. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1948, **12**, 533; 1950, **14**, 525) применен для исследования проявления эксперим. мелкозернистой AgBr-эмульсии. Пластинки засвечивали нефильтрованным излучением Hg-лампы, разрезали на две половины, одну из которых проявляли и измеряли ее поглощение относительно непроявленной половины в области 370—780 *мμ*. Результаты представлены кривыми $I_н/I_п = f(\lambda)$, где $I_н$ и $I_п$ — интенсивности света, прошедшего соответственно через непроявленную и проявленную половины. Спектр поглощения проявленного слоя обладает тонкой структурой, аналогичной структуре спектра поглощения фотохим. окраски и скрытого изображения (см. ссылку). Средние спектральные положения максимумов поглощения во всех указанных спектрах совпадают в пределах точности измерения (0,05%). По мере увеличения времени проявления увеличивается кол-во центров тонкой структуры, т. е. центров атомарно распределенного Ag. Одновременно образуются более крупные колл. частицы Ag, дающие широкие полосы поглощения. Таким образом, действие проявителя аналогично действию света. А. Х.

3489. Влияние различных условий эксперимента на действие ультразвука. Доньон, Симоно (Importance de diverses conditions expérimentales dans l'action des ultrasons. Dognon André, Simonot Yvonne, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 6, 608—610 (франц.)

Для выяснения влияния формы и материала стенок сосуда, содержащего озвучиваемую жидкость, природы окружающей фазы и высоты столба озвучиваемой жидкости на действие ультразвука изучался гемолиз красных кровяных шариков и окисление р-ра KJ под действием ультразвука (960 *кгц*). Указывается значение полного внутреннего отражения ультразвуковых волн на границе с воздухом. Замена свободной границы жидкости с воздухом поглотителем снижает или совсем прекращает хим. действие ультразвука, последнее понижается и при замене свободной поверхности металлическим рефлектором. Высказываются предположения о механизме обнаруженного влияния условий эксперимента на хим. действие ультразвука. Б. К.

См. также: Фотохимия 4035. Теория фотографич. процесса 3253—3255

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

3490. Теория равновесных свойств растворов электролитов. Лендьел (Elektrolitoldatok egyensúlyi tulajdonságainak elmélete. Lengyel Sándor), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1953, **3**, № 3, 367—408 (венг.)

Сделана попытка разработки общей теории р-ров электролитов (Э), которая позволила бы определить коэфф. активности, увеличение плотности р-рителя вокруг иона и растворимость. Теория использует модель, которая включает центральный ион (любой ион), принадлежащую ему оболочку ионов, а также дипольные молекулы р-рителя. Молекулы р-рителя расположены равными по величине долями вокруг отдельных ионов в радиальносимметрич. порядке. Предполагается, что диэлектрич. постоянная ε р-рителя является функцией расстояния от центрального иона. В непосредственной близости от иона значение ε близко к значению квадрата показателя преломления, при некотором же удалении от него (6—10 Å) ε приближается к статич. значению ε р-рителя. Относительно расположения остальных ионов принимаются основные предположения теории Дебая — Гюккеля. Показана возможность развития теории сольватации ионов на основе указанной модели. Чисто теоретич. путем установлена связь между конц-ией и коэфф. активности Э, однако рассчитанные величины согласуются только качественно с эксперим. данными. Дается ур-ние, при помощи которого можно вычислить растворимость определенных Э в данном р-рителе при определенной т-ре, если известны энергия решетки и молекулярный объем Э, работа сольватации и средние коэфф. активности ионов. Установлена функциональная зависимость между плотностью р-рителя и расстоянием от центра иона. Э. С.

3491. Координационное число и размещение иона NO_3^- в структуре разбавленного водного раствора. Лиинлина И. И., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 525—528

Координационное число (КЧ) иона NO_3^- определено термохимич. методом по ф-ле $\beta = K\,[n_k/(r_k + 1{,}38) - n_a/(r_a + 1{,}38)]$, где n_k и n_a — КЧ катиона и аниона растворяемой соли, r_k и r_a — их кристаллохим. радиусы, K — константа (Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, № 3, 398). Из эксперим. данных найдено, что в водн. р-рах HNO_3 $K = 4{,}47 \cdot 10^3$, $\beta = -858$; из рассмотрения конфигурации иона NO_3^- сделан вывод, что расстояние $r_a + 1{,}38$ лежит в пределах 3,2—4,0 А. Подстановка этих величин в ф-лу дает для КЧ иона NO_3^- в разб. водн. р-рах электролитов среднее значение 5,8, т. е. близкое к 6. Принимается, что в воде имеется в «размытом» виде структура льда; эта же структура служит основой структуры разб. водн. р-ров электролитов. С учетом его размеров ион NO_3^- может иметь КЧ 6, по мнению автора, в том случае, если этот ион вытеснит две молекулы воды и займет их место, внедряясь при этом частично в три прилегающие пустоты в структуре воды. Получающаяся структура р-ра является своеобразной, так как представляет собою одновременно как структуру замещения, характерную для ряда одноатомных ионов (Капустинский, Самойлов, Ж. физ. химии, 1952, **26**, 918), так и структуру внедрения, обнаруженную ранее в р-рах, содержащих трехатомный ион UO_2^{2+} (РЖХим, 1955, 13652). И. Л.

3492. Геометрическая модель ионного раствора. Дракин С. И., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 9, 1698—1700

Проведены модельные опыты по определению объема равномерно составленной смеси шариков. В качестве

«р-рителя» было взято более 2000 шарикоподшипников диам. 2 *мм*, «вторым компонентом» служила дробь разных размеров (диам. 1—3,4 *мм*). Кажущийся объем одного шарика «второго компонента» в смеси φ находился делением прироста общего объема смеси на число прибавленных шариков. Результаты выражены ф-лой: $\varphi^{1/3} = -0{,}292 + 1{,}538V^{1/3} - 0{,}0792\,V^{2/3}$, где V — объем шарика, и представлены в виде кривой $\varphi(V)$. При сопоставлении полученных результатов с соответствующими объемными соотношениями для ионных р-ров использованы размеры ионов в р-рах, найденные ранее (РЖХим, 1953, 6151). Отмечается, что для ионов большого размера (Cl^-, Br^-, J^-, K^+, Rb^+, Cs^+) кривая φ(V) идет симбатно кривой, полученной из модельных опытов; для ионов небольшого размера (H^+, Li^+, Na^+) наблюдается отклонение. И. Л.

3493. Образование аквоионов. Кацин, Геберт (Formation of aquo ions. Katzin Leonard I., Gebert Elizabeth), Nature, 1955, **175**, № 4453, 425—426 (англ.)

Авторы выражают несогласие с мнением Бьеррума и Йёргенсена (РЖХим, 1954, 37473; 1955, 15996) относительно образования аквоионов в водно-спиртовых р-рах солей Co и Ni и отстаивают свою прежнюю точку зрения об образовании анионных комплексов (Katzin L. I., Gebert E., J. Amer. Chem Soc., 1950, **72**, 5457; Katzin L. I., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 789). Спектры поглощения р-ров $Co(NO_3)_2$ и $Co(ClO_4)_2$ в водн. этаноле (содержание H_2O 1,3%) существенно различны, в то время как спектр р-ра $Co(ClO_4)_2$ в водн. этаноле мало отличается от спектра поглощения Co^{2+} aq. Для спектров поглощения этанольных р-ров $Ni(ClO_4)_2$ с добавкой и без добавки $LiNO_3$ наблюдаются соотношения, аналогичные приведенным выше. К. Я.

3494. Образование аквоионов. Йёргенсен, Бьеррум (Formation of aquo ions. Jørgensen Christian Klixbüll, Bjerrum Jannik), Nature, 1955, **175**, № 4453, 426—427 (англ.)

Авторы отстаивают свою первоначальную точку зрения относительно образования аквоионов в этаноловых р-рах (см. реф. 3493). Спектры поглощения этаноловых р-ров $Co(ClO_4)_2$, $Co(CCl_3COO)_2$ и *n*-толуолсульфоната кобальта одинаковы. Изменения спектров поглощения этих р-ров при добавлении небольших кол-в воды также одинаковы. В нитратных комплексах Co на один ион металла приходится один или два иона NO^-_3. При наличии значительных кол-в воды в этаноловых р-рах (конц-ия H_2O в этаноле $>4M$) нитратные комплексы Co не образуются. Устойчивость последних увеличивается с повышением т-ры. К. Я.

3495. О катионах — производных Mo (6+). Шово, Шаль, Суше (Sur les cations dérivés de Mo^{VI}. Chauveau Françoise, m-lle, Schaal Robert, Souchay Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 194—196 (франц.)

Спектрофотометрически исследованы р-ры молибденовой к-ты, где она ведет себя, как тетрамолибденовая к-та $Mo_4O_{13}H_2$ ($4MoO_3 \cdot H_2O$). При этом в сильнокислой области образуются катионы, что обнаруживается, напр., реактивом на молибденовую к-ту. Кривые зависимости оптич. плотности *d* от длины волны получены при добавлении различных кол-в $HClO_4$. В области небольшой длины волны при переходе от тетрамолибдата к к-те *d* медленно растет, достигая максимума при конц-ии $HClO_4$, $C = 0{,}05M$; при этом, как предполагают авторы, присутствует $Mo_4O_{13}H_2$, ионизация которой уменьшена под влиянием $HClO_4$. В области более сильной кислотности *d*, наоборот, начинает уменьшаться вплоть до $C = 5M$, выше которой уменьшение *d* прекращается; в этих условиях идет образование катиона X $Mo_4O_{13}H_2 + xH^+ \rightleftarrows y\,(X)$. Оно практически заканчивается при $C = 5M$. Показано, что $x = 2$ и $y = 2$. Образованный катион, следовательно, димеризован и имеет основной характер, что согласуется со слабоосновными свойствами MoO_3. Ф. М.

3496. Константы диссоциации в смешанных растворителях. Часть 1. Бензойная кислота в смесях диоксана с водой. Дансмор, Спикман (Dissociation constants in mixed solvents. Part 1.— Benzoic acid in dioxan + water. Dunsmore Helen S., Speakman J. C.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 3, 236—249 (англ.)

Определены термодинамич. константы диссоциации бензойной к-ты при 25° в воде, 20, 30, 40 и 50%-ном диоксане (I) по электропроводности, по методу э. д. с. в цепях без переноса и по измерению pH со стеклянным электродом в цепи с переносом. Средние величины p*K*, полученные первыми двумя методами для соответствующих р-рителей, соответственно равны 4,202; 4,869; 5,282; 5,794 и 6,38. Величины p*K*, полученные третьим методом, совпадают с приведенными только для воды. Для р-ров I значения p*K* прогрессивно уменьшаются с ростом конц-ии I. Введение поправки на активность воды в р-рах I еще более увеличивает разницу между приведенными величинами p*K* и определенными по измерениям pH. При стандартизации величин pH по отношению к бесконечно разбавленному р-ру в данном р-рителе, а не к воде, получены значительные поправки, учет которых при подсчете p*K* привел к цифрам, совпадающим с приведенными. Авторы полагают, что влияние р-рителей на величину $pK_s - pK_w$ не может быть сведено только к влиянию изменения диэлектрич. постоянной или основности р-рителя, а зависит от образования определенных соединений между недиссоциированной к-той и р-рителем (Измайлов Н. А., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 321), что сказывается на величине члена $\lg l^0_{HA}$, входящего в ур-ние для ΔpK, выведенного Ларсоном (Bjerrum, Larsson, Z. Phys. Chem., 1927, **127**, 358). Ю. Ш.

3497. Сольвосистема сульфурилхлорид. I. Растворы электролитов. II. Ионные реакции с образованием комплексов хлора. Гутман (Das Solvosystem Sulphurylchlorid. I. Elektrolytlösungen. II. Ionenreaktionen unter Bildung von Chlorokomplexen. Gutmann V.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 2, 393—416 (нем.)

Сообщение I. Исследовано поведение р-ров электролитов и ионные р-ции в безводн. сульфурилхлориде (I). Электропроводность I ($2 \cdot 10^{-8}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) связана с его собственной диссоциацией; происходящие в I р-ции кислотно-основного характера сводятся к переносу ионов хлора (хлоридотропия): $SO_2Cl_2 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl^+ + SO_2Cl^-_3$. Безводн. I является плохим р-рителем для типичных гетерополярных соединений, но растворяет с заметной диссоциацией большое число преимущественно ковалентных соединений. Растворенные хлориды в зависимости от характера электролитич. диссоциации относятся к сольвокислотам (акцепторы иона хлора) или к сольвооснованиям (доноры иона хлора). Приведены данные о группе сильных сольвокислот: $TiCl_4$, $ZrCl_4$, VCl_4, $SnCl_4$, хорошо растворимых в I и способных, несмотря на очень низкую молярную электропроводность λ, к ионным р-циям (напоминающим р-ции в тионилхлориде). Кривая зависимости λ от $\sqrt{c}$ (c — конц-ия) показывает, что в области выше 10^{-4} *моль/л* λ очень мала; в связи с малыми значениями λ р-ров и малой диэлектрич. постоянной I, при дальнейших разбавлениях степень диссоциации может быть лишь грубо оценена для разведений порядка 10^5—10^6 *л/моль*. Электролитич. диссоциация вышеуказанной группы сольвокислот может происходить в несколько

ступеней ($TiCl_4 + 2SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2SO_2Cl^+ + TiCl_6^{2-}$; $TiCl_6^{2-} + Cl^- \rightleftarrows TiCl_7^{3-}$; $TiCl_7^{3-} + Cl^- \rightleftarrows TiCl_8^{4-}$), причем координационное число для V, Ti, Sn по отношению к хлору доходит до 8; по убывающей силе кислотности в-ва располагаются в следующий ряд: нейтр. к-ты, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $AsCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4, $SnCl_4$ и анионокислоты VCl_6^{2-}, $TiCl_6^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$, $SbCl_6^-$ или $AsCl_4^-$. Амфотерность соединений проявляется, напр., в том, что гептахлорионы титана, ванадия, олова могут реагировать в качестве сольвооснований: $VCl_7^{3-} \rightleftarrows VCl_6^{2-} + Cl^-$. Сольвооснованиями в системе I являются плохо растворимые хлориды тетраалкилзамещенных аммония, PCl_5, $TeCl_4$, пиридин.

Сообщение II. Методом электропроводности исследованы кислотно-основные р-ции в I, являющиеся в основном хлоридотропными. В результате взаимодействия сольвооснований (доноров иона хлора) — хлорида тетраметиламмония (II) и тетраэтиламмония, PCl_5, $TeCl_4$ и пиридина — с сольвокислотами (акцепторами иона хлора) — $SbCl_5$, $TiCl_4$, VCl_4, $SnCl_4$, $AsCl_3$ и $SbCl_3$ — образуются хлорокомплексы с большим координационным числом центрального иона по отношению к хлору. В р-ции $SbCl_5$ с р-ром II образуется гептахлороантимонат: $2(CH_3)_4NCl + SbCl_5 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_2SbCl_7$; при дальнейшем добавлении $SbCl_5$ возникает тетраметиламмоний гексахлороантимоната: $SbCl_7^{2-} + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_6^-$, который в р-циях с более сильным сольвооснованием II приобретает сольвокислую р-цию $SbCl_6^- + Cl^- \rightleftarrows SbCl_7^{2-}$. Сходство между $TiCl_4$ и VCl_4 проявляется в аналогии их поведения в сольвосистеме I. Р-цией $TiCl_4 + 4Cl^- \rightleftarrows TiCl_8^{4-}$ получается $TiCl_8^{4-}$, реагирующий как слабое основание: $3TiCl_8^{4-} + TiCl_4 \rightleftarrows 4TiCl_7^{3-}$, который при дальнейшем добавлении $TiCl_4$ реагирует по ур-нию: $2TiCl_7^{3-} + TiCl_4 \rightleftarrows 3TiCl_6^{2-}$. В р-ции с хлористым теллуром образуется соединение типа: $VCl_4 \cdot 2TeCl_4$. При сольвонейтрализации р-ра II четыреххлористым оловом образуются соединения R_4SnCl_8, R_3SnCl_7, R_2SnCl_6; аналогично ведут себя $TiCl_4$ и VCl_4; нейтр-ция с $AsCl_3$ дает R_3AsCl_6, R_2AsCl_5 и $RAsCl_4$. В противоположность описанным выше хлоридам, $SiCl_4$ не способен к ионным р-циям с образованием комплексов, не ведет себя как к-та, не образует хлоросиликатов. Ф. М.

3498. Исследования системы треххлористого мышьяка. III. Константы диссоциации некоторых электролитов в безводном $AsCl_3$. Гутман (Untersuchungen in Arsentrichlorid III. Dissoziationskonstante einiger Elektrolyte in wasserfreiem Arsentrichlorid. Gutmann V.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 3, 491—498 (нем.)

Измерениями электропроводности при титровании исследовано поведение сильно разб. р-ров иодида тетраметиламмония (I), $SbCl_5$ (II) и пиридина (III) в безводн. $AsCl_3$, апротонном р-рителе, отнесенном к хлоридотропной сольвосистеме. В связи с очень малой диэлектрич. постоянной $AsCl_3$ ($\varepsilon = 12,8$) можно ожидать применимости ф-лы Онзагера лишь при конц-иях ниже $3 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Сольвосоль I ведет себя как сильный, практически полностью диссоциированный, электролит с соблюдением соотношений Дебая — Гюккеля — Онзагера. II является 1, 1-электролитом с сольвокислотными свойствами: $SbCl_5 + AsCl_3 \rightleftarrows AsCl_2^+ + SbCl_6^-$ (при этом полной диссоциации, как показывает сравнение рассчитанных и эксперим. коэфф. Онзагера, нет). II является сольвокислотой средней силы с константой диссоциации $K_0 = 0,936 \cdot 10^{-3}$ при 18°; таким образом, II в $AsCl_3$ является более сильной сольвокислотой, чем фтористая к-та в воде. III ведет себя как сольвооснование с $K_0 = 4,99 \cdot 10^{-5}$ в 3 раза более сильное, чем аммиак в воде. Взаимодействие III в $AsCl_3$ с сольвокислотами может быть представлено ур-нием: $2[C_5H_5NAsCl_2]Cl + SnCl_4 \rightleftarrows [C_5H_5NAsCl_2]_2SnCl_6$. Часть II см. РЖХим, 1954, 44538. Ф. М.

3499. Данные по активности водных растворов гликольамида при 25°. Стокс (Activity data for aqueous glycolamide solutions at 25°. Stokes R. H.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 6, 565—567 (англ.)

Изопиестическим методом определены осмотич. коэфф. и коэфф. активности 0,2—5,5 *Мл* водн. р-ров гликольамида при 25° с точностью до $\pm$ 0,001. В качестве эталонов использовались водн. р-ры KCl. Полученные коэфф. сопоставляются с литературными данными для глицина (Smith, Smith, J. Biol. Chem., 1937, **117**, 209). Из сравнения видно, что разность логарифмов коэфф. активности $\Delta \lg f = \lg f$ (глицина) — $\lg f$ (гликольамида)] нелинейно зависит от объемной конц-ии глицина, но в области конц-ий меньше 0,5 *М* она приближается к прямой с наклоном —0,066. Это удовлетворительно согласуется с теоретически вычисленным значением наклона (—0,053) (Cohn и др., J. Phys. Chem., 1939, **43**, 169). При больших конц-иях согласие теории и эксперимента отсутствует. Е. И.

3500. Коэффициенты активности водных растворов бромистоводородной кислоты до 4-моляльной концентрации. Бирман, Ямасаки (Activity coefficients of aqueous hydrobromic acid solutions to four molal. Biermann Wendell J., Yamasaki Roy S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 241 (англ.)

Определены коэфф. активности бромистоводородной к-ты при 20, 25 и 30° и конц-иях от 0,5 до 3 *Мл* посредством измерения э. д. с. цепи $Pt(H_2) | HBr | AgBr | Ag$. Точность измерений $\pm$0,05 *мв*. При высоких конц-иях к-ты равновесие устанавливается очень медленно и выше 3 *Мл* не достигается в течение 3 дней. Это объясняется увеличением растворимости AgBr в более концентрированных р-рах HBr. При вычислении коэфф. активности использованы стандартные потенциалы (Harned H. S., Donelson J. G., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1280). Для указанных конц-ий и т-р вычислены также парц. моляльные свободные энергии. В. М.

3501. Поглощение ультразвука в растворах ацетатов. Баррет, Бейер, Мак-Намара (Ultrasonic absorption in acetate solutions. Barrett R. E., Beyer R. T., McNamara F. L.), J. Acoust. Soc. America, 1954, **26**, № 6, 966—969 (англ.)

На основании измерения звукового давления определены коэфф. поглощения ультразвука в интервале частот 6,8—45,0 *Мгц* в водн. р-рах $Cu(C_2H_3O_2)_2$ (I); $NaC_2H_3O_2$ (II); $KC_2H_3O_2$ (III) с конц-ией от 0,005 до 0,50 *М* при т-рах 5—50°. Ошибка измерений $\pm$10%. В р-рах I обнаружено существование релаксационных явлений с частотой релаксации ~18 *Мгц*. Энергия активации, характеризующая релаксационный процесс, ~15 *ккал/моль*. Максим. избыточное поглощение, рассчитанное на длину волн, уменьшается с увеличением т-ры. В р-рах II и III при высоких частотах поглощение звука меньше, чем в чистой воде. Указывается на ошибку, которую вносит предположение о том, что поглощение в р-рах электролитов складывается из поглощения в чистом р-рителе и поглощения, обусловленного каким-то процессом, происходящим с растворенным веществом. Б. К.

3502. Поглощение ультразвука и ассоциация в растворах фенола в CCl_4 и C_6H_{12}. Майер, Мец (Ultraschallabsorption und Assoziation in Lösungen von Phenol in CCl_4 und C_6H_{12}. Maier Wilhelm,

Mez Arthur), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 2, 167—168 (нем.)

Оптическим методом измерена температурная зависимость коэфф. поглощения ультразвука α (частота $\nu = 20$ *Мгц*) в р-рах фенола в CCl_4 (I); C_6H_{12} (II); C_6H_5Cl (III) и толуола в CCl_4 (IV), C_6H_5Cl (V). Ошибка измерения величины $\alpha/\nu^2 \pm 5\cdot10^{-17}$ *см*$^{-1}$*сек*^{2}. В р-рах I и II наблюдается максимум α соответственно при 2,5 и 1,5 мол. % фенола, уменьшающийся с повышением т-ры и исчезающий при т-ре ~40°. В р-ре III наблюдается лишь тенденция к максимуму, а в р-рах IV и V максимум α отсутствует. В основном (более 90%) поглощение (α/ν^2) обусловлено релаксационными явлениями, вызванными двумя причинами: задержкой в возбуждении колебательных состояний молекул (преимущественно р-рителя) и нарушением равновесия между ассоциированными и неассоциированными молекулами фенола. Поглощение, вызванное первой причиной, уменьшается с ростом конц-ии фенола, второй — возрастает, обусловливая возникновение максимума α/ν^2. Указан метод разделения двух составляющих поглощения на основании эксперим. изучения температурной зависимости поглощения. Предложенный метод проверен расчетом второй составляющей поглощения на основании данных об ассоциации молекул фенола, полученных оптич. методом (ИК-спектры).
Б. К.

3503. Поглощение ультразвука в растворах сахаров. Верма (Ultrasonic absorption in sugar solutions. Verma G. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 876—877 (англ.)

На основании «дырочной» теории жидкости вычислены коэфф. поглощения и частоты, при которых наблюдается максим. поглощение в водн. р-рах сахарозы, глюкозы и лактозы. При вычислении принято, что поглощение звука обусловлено нарушением при прохождении ультразвуковой волны квазикристаллич. структуры жидкости и изменением равновесного при данной т-ре числа «дырок». Вычисленные частоты релаксации р-ров сахаров заключены в интервале 95—724 *Мгц*, т. е. лежат за пределами, доступными в настоящее время экспериментальному исследованию.
Б. К.

См. также: Растворимость 3326, 3396, 3404, 3406, 3407, 3506, 3672. Диффузия 3245, 3447. Структура р-ров 3159, 3160, 3163, 3192, 3202, 3330, 3331, 3410, 3506, 3507, 3530. Др. вопр. 3190, 3368—3372, 3409, 3335, 3340

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

3504. Конвенции о применении некоторых электрохимических терминов. Хор, Уормуэлл (Conventions for the use of certain electrochemical terms. Hoar T. P., Wormwell F.), Chemistry and Industry, 1955, № 23, 642—643 (англ.)

Краткий обзор.
Н. П.

3505. Ионная электропроводность разбавленных растворов KCl в сантиметровом диапазоне. Литл, Смит (The ionic conductivity of dilute potassium chloride solutions at centimetric wavelengths. Little V. I., Smith V.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 2, 65—74 (англ.)

Описан дифференциальный метод измерения электропроводности (Э) р-ров при высокой частоте. Измерена Э р-ров KCl и NaCl (0,005—1 н.) при частоте $3\cdot10^9$ пер/сек. Две сравниваемые жидкости (исследуемый р-р и дистилл. вода) при одинаковой т-ре поступали к двухканальному крану, который попеременно пропускал обе жидкости через фиксированные промежутки времени по кварцевой трубке, вставленной в объемный резонатор. Протекание жидкости по кварцевой трубке изменяло свойства резонатора. Увеличение Э при высокой частоте по сравнению с Э при низкой частоте для разбавленных р-ров KCl и NaCl достигало 30%. При более высоких конц-иях (≥0,5 н. для KCl и ≥0,1 н. для NaCl) Э при высокой и низкой частотах совпадают. В соответствии с литературными данными (Pople J. A., Proc. Roy. Soc., 1951, **205**, 163) предполагается, что каждый ион окружен тремя слоями молекул воды, содержащими соответственно 4; 12 и 22—36 молекул. Наличие дисперсии Э при высокой частоте истолковано за счет возмущающего действия электрич. поля на третий слой молекул воды, расположенный вокруг иона на расстоянии 6 Å.
А. В.

3506. Физико-химическое исследование диоксано-водных растворов. VI. Диоксановые растворы хлористого водорода. Меженный Я. Ф., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 11, 1945—1949

Исследована растворимость HCl в диоксане (I) и электропроводность р-ров HCl в I. Установлено, что HCl хорошо растворим в I (при 20° 45 мол. %, при 12° 52 мол.%). Эквивалентная электропроводность Λ разб. р-ров HCl в I (до 5,610 н.) меньше 10^{-7} *ом*$^{-1}$*см*^{2}, для 7,670 н. HCl $\Lambda = 0{,}336\cdot10^{-3}$ *ом*$^{-1}$*см*^{2}, причем Λ падает с разбавлением р-ра. Методом криоскопии показано, что наблюдаемый мол. вес HCl в I превышает теоретич. По мнению автора, это связано с ассоциацией HCl в I. Установлено, что прибавление HCl (в интервале от 3,78 до 11,5 мол.%) к I снижает т-ру кристаллизации р-ра. Предыдущее сообщение см. Ж. общ. химии, 1949, **19**, 404.
В. Ш.

3507. Физико-химическое исследование диоксано-водных растворов. VII. Электропроводность диоксано-водных растворов хлористого водорода. Меженный Я. Ф., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 12, 2127—2132

Путем определения эквивалентной электропроводности Λ диоксано-водн. р-ров HCl с различными значениями диэлектрич. постоянной (ДП) исследована зависимость Λ от ДП диоксано-водн. среды. Показано, что при уменьшении ДП среды от 80 до 2,1 Λ р-ров уменьшается, причем значение Λ°, определяемое путем экстраполяции кривых $(\Lambda, \sqrt{c})$, стремится к нулю при ДП→1. Этот эффект объясняется автором сдвигом равновесия $H^+ + Cl^- \rightleftarrows HCl$ вправо при уменьшении ДП даже в очень разб. р-рах. Значения Λ, вычисленные по ур-нию $\lg(\Lambda_u / \Lambda_p) = k(1/D)$, предложенному на основе представлений о молизации ионов, удовлетворительно совпадают с эксперим. данными, что, по мнению автора, подтверждает правильность предположения о молизации ионов сильного электролита в средах с низкими значениями ДП.
Н. П.

3508. Полиэлектролиты. XI. Электрофорез в растворах поли-4-винил-N-н-бутилпиридинбромида. Фицджералд, Фуосс (Polyelectrolytes. XI. Electrophoresis in solutions of poly-4-vinyl-*N*-*n*-butylpyridinium bromide. Fitzgerald Emerson B., Fuoss Raymond M.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 76, 329—339 (англ.; резюме франц., нем.)

В аппарате Тизелиуса методом движущейся границы определена подвижность *u* поликатиона поли-4-винил—бутилпиридинбромида (I) в присутствии KBr с применением р-ра KBr в качестве второго р-ра; u_I тем больше, чем больше отношение I : KBr. Путем экстраполяции к нулевой конц-ии I найдено, что $u_I = 4\cdot10^{-5}$ *см*^{2}/*в·сек*. В опытах с р-рами 0,03 *M* I (на мономер) и 0,013 н. KBr, имеющими одинаковую уд. электропроводность, найдено, что для катодной границы $u_K = 15\cdot10^{-4}$ *см*^{2}/*в·сек*, а для анодной границы, остающейся все время очень резкой, $u_A = 5{,}5\cdot10^{-5}$ *см*^{2}/*в·сек*, от-

куда следует, что между электролитом и полимером существует сильное взаимодействие. Величина u_I не зависит от мол. веса полимера. В опытах с 0,005 н. LiBr (верхний р-р) и р-ром I в интервале конц-ий c_I от 0,0088 до 0,135 *M* при $c_I > 0,05$ *M* катодная граница опускается и поднимается только при более низких значениях c_I, а анодная граница разделяется на две, сливающиеся в одну только в наиболее разбавленных р-рах. Наблюдающееся увеличение u_A при уменьшении c_I и постоянной конц-ии LiBr объясняется уменьшением кол-ва противоионов у поликатионов, увеличение же при этом u_K — ослаблением взаимодействия I с LiBr, в результате чего u_K приближается к u_{Li^+}. Сообщение X, Strauss U. P., Fuoss R. M., J. Polymer Sci., 1952, 8, 593. А. Г.

3509. Электропроводность расплавленных солей изоконцентрационного разреза (10 весовых % $MgCl_2$) системы $MgCl_2 - CaCl_2 - KCl - NaCl$. Стрелец Х. Л., Десятников О. Г., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 268—274

Измерена электропроводность (Э) расплавленных солей системы $CaCl_2 - KCl - NaCl - MgCl_2$ при содержании $MgCl_2$ 10 вес.% при различных конц-иях остальных компонентов и при различных т-рах. Измерения Э производились по схеме моста с применением переменного тока звуковой частоты. Точность измерений составляла 0,5—0,8%. Найдено, что при 750° при изменении содержания $CaCl_2$ от 0 до 90% Э сначала падает, а затем возрастает. Наиболее резкий минимум Э наблюдается в отсутствие NaCl; он находится в области конц-ий 48—52% $CaCl_2$ и отвечает образованию соединения $KCl - CaCl_2$. С увеличением конц-ии NaCl минимум Э сдвигается в сторону более богатого $CaCl_2$ расплава. В. Ф.

3510. К локальному определению химических потенциалов в электрохимических системах. Дефэ, Мазур (Sur la définition locale des potentiels chimiques dans les systèmes électrochimiques. Defay R., Mazur P.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, **63**, № 11—12, 562—579 (франц.; резюме англ.)

См. РЖХим, 1955, 16010

3511. Простой способ изготовления некоторых электродов второго рода и поведение этих электродов в нетипичной среде. Томасси, Йодзевич (O łatwym sposobie wytwarzania niektórych elektrod drugiego rodzaju i o zachowaniu się tych elektrod w środowisku nietypowym. Tomassi W., Jodzewicz W.), Przem. chem., 1955, **11**, № 3, 129—132 (польск.; резюме русс., англ.)

Установлено, что электрод (Э) Ag/AgCl не обладает постоянством потенциала в р-ре, содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, из-за протекания р-ции $Fe^{3+} + Ag + Cl^- \rightarrow Fe^{2+} + AgCl$. Последняя является особенно вредной в случае, если Э состоит из тонкого слоя электролитического Ag на Pt. Более хорошие результаты получаются с Э, представляющим собой Ag-проволоку, покрытую слоем AgCl. Недостатки Э Ag/AgCl могут быть устранены двумя способами: либо погружением Э в р-р, содержащий металлич. Ag (на ~ 2 часа), либо в результате обменного взаимодействия ($AgCl + Br^- = AgBr + Cl^-$) в р-рах, содержащих KBr. В. С.

3512. Исследование влияния растворителя на электродвижущую силу гальванического элемента, в котором протекает реакция $2Ag(тв.) + Hg_2Cl_2(тв.) = 2Hg(жидк.) + 2AgCl(тв.)$. Томасси, Седлецкая (Badanie wpływu rozpuszczalnika na siłę elektromotoryczną ogniwa galwanicznego, w którym zachodzi reakcja $2Ag(s) + Hg_2Cl_2(s) = 2Hg(c) + 2AgCl(s)$. Tomassi Witold, Siedlecka Zofia), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 578—585 (польск.; резюме русс., англ.)

Измерена э. д. с. гальванич. элемента Ag, AgCl | р-р KCl в смеси (C_2H_5OH и H_2O) | Hg_2Cl_2, Hg при 25° для р-ров с различным содержанием C_2H_5OH. Значения э. д. с. начинают хорошо воспроизводиться лишь через 10 суток после изготовления элемента и не зависят от состава р-рителя, что находится в соответствии с термодинамич. выводами. Значения э. д. с. колеблются в пределах (*мв*) 44,7—46,9; 45,0—46,2; 44,70—45,73; 44,93—45,45 для смесей, содержащих соответственно 100; 87,5; 75 и 50% C_2H_5OH. В. С.

3513. Электрометрические измерения напряжения при определении pH. Гомишчек, Стройник (Elektrometričko merenje napona u pH-metriji. Gomišček Sergej, Strojnik Aleš), Elektrotehn. vesn., 1954, **8**, № 5-6, 173—178 (хорв.)

Обосновываются необходимые пределы точности измерения напряжения при определении pH потенциометрическим методом с заданной точностью ($\pm 0,01$ pH). Описаны методы измерений и градуировки электроизмерительных приборов по стандартным р-рам с точно известными значениями pH. В. С.

3514. К установке для потенциометрического определения pH. Котелков Н. З., Котелков В. Н., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 501

Описана видоизмененная компенсационная схема для потенциометрич. измерения pH, исключающая необходимость применения двух элементов Вестона (ЭВ) при измерении малых э. д. с. Это достигается использованием двойного переключателя, при одном положении которого ЭВ используется обычным образом, а при другом включается последовательно с измеряемой э. д. с., в результате чего точка компенсации сдвигается к середине реохорда. С. Ж.

3515. Емкость двойного слоя на ртутном аноде. Эль-Ваккад, Салем (The capacity of the double layer at a mercury anode. Wakkad S. E. S. El, Salem T. M.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1489—1492 (англ.)

Емкость *C* двойного слоя на Hg-аноде (поверхность 22,9 *см*²) в 0,1 н. NaOH, определенная по наклону снятых путем потенциометрич. измерений кривых заряжения при плотностях тока $8,7 \cdot 10^{-8}$ и $1,74 \cdot 10^{-7}$ *а см*$^{-2}$, равна соответственно 105 и 127 *μф см*$^{-2}$. При помощи осциллографич. кривых заряжения, снятых в том же р-ре при плотностях тока 15 и 45 *μа см*², получено значение $C = 98$ *μф см*$^{-2}$. Эти результаты согласуются с принятым ранее (Wakkad El, Emara, J. Chem. Soc., 1952, 461; РЖХим, 1955, 36963, 36964, 36965) значением $C = 100$ *μф см*$^{-2}$. Вычисление по ф-ле плоского конденсатора (радиус гидратированного иона OH^- принимался равным $3 \cdot 10^{-8}$ *см*, диэлектрич. постоянная 34—38) дает значение $C = 100,2 - 111,9$ *μф см*$^{-2}$, хорошо согласующееся с найденными опытными значениями. А. Г.

3516. Об электродвижущей силе фильтрации. Колле (Sur la force électromotrice de filtration. Collet Luc-Henry), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 19, 1889—1891 (франц.)

Утверждается, что явление возникновения потенциала течения (при фильтрации р-ра электролита сквозь мембрану) может трактоваться как простое следствие общих законов переноса заряженных сферических частиц различной формы, увлекаемых потоком содержащей их вязкой среды, т. е. без привлечения теории двойного электрич. слоя и, следовательно, ζ-потенциала. Написаны соответствующие общие ур-ния, однако указано, что их решение в таком виде не может быть проведено из-за математич. трудностей. И. З.

3517. Зависимость текстуры электроосажденных металлов от условий электролиза. Кочергин С. М., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 48—58

Обзор. Рассмотрено влияние строения поверхности катода, состава электролита, плотности тока, т-ры, pH, поляризации электрода, рассеивающей способности ванны, толщины осадка и др. факторов на ориентацию кристаллов в электролитич. осадках. Библ. 26 назв.

Ю. П.

3518. О механизме влияния переменного тока на строение осадков меди. Горбунова К. М., Сутягина А. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 3, 542—546

Изучены структура и свойства осадков Cu, полученных при электроосаждении Cu из р-ров 0,3—1,0 н. $CuSO_4 + 1$ н. H_2SO_4 с наложением переменного тока различной частоты (20—8000 *гц*) на постоянный ток. Плотность постоянного тока менялась в пределах 1—5 *а/дм*²; величина амплитудных значений переменного тока — в пределах 1—12, 5 *а/дм*². Контроль результирующей кривой тока проводился при помощи шлейфового осциллографа. На основании металлмикроскопич. исследования шлифов поверхности и поперечного среза осадков установлено, что при наложении переменного тока (20—50 *гц*) с амплитудой, равной величине постоянного тока, происходит сглаживание поверхности, хотя величина кристаллов остается прежней. При наложении переменного тока с большей амплитудой наблюдается образование рыхлых мелкокристаллич. осадков. Влияние переменного тока уменьшается с увеличением частоты и исчезает при частоте ~5000 *гц*. Показано, что при наложении переменного тока потенциал Cu-электрода сдвигается в положительную сторону. Рентгенографич. исследование показало, что рыхлые осадки, полученные при наложении переменного тока, состоят из чистой Cu и не включают Cu_2O. Образование такого рода осадков связано, по мнению авторов, с р-цией $2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}$, протеканию которой способствует увеличение конц-ии ионов Cu^+ в слое, примыкающем к электроду, в период его работы в качестве анода.

Ю. П.

3519. Анодное поведение меди в HCl. Стивенсон, Бартлетт (Anodic behavior of copper in HCl. Stephenson Lee, Bartlett J. H.), J. Electrochem., 1954, **101**, № 11, 571—581 (англ.)

В развитие предыдущих работ авторов (J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 504) исследовались явления, сопровождающие анодную поляризацию Cu. На ячейку, состоящую из вертикально расположенного Cu-анода и Pt-катода в 2,0 н. HCl, накладывалась постоянная разность потенциалов и исследовались зависимость силы тока (i) и потенциала анода (φ_A) от времени, а также (при помощи оптич. методов) физич. изменения на поверхности анода и в прилегающем к нему слое электролита. Показано, что i и φ_A меняются со временем неравномерно. От исходного значения i_0, устанавливающегося через $\sim 10^{-4}$ сек. после начала поляризации, ток довольно быстро уменьшается до некоторого значения i_I, которое затем в течение заметного промежутка времени остается практически неизменным (первая задержка). Заряд (Q), который пропускался через систему прежде чем ток достигал новой постоянной величины i_{II} (вторая задержка), связан с i_0 (в *ма*) эмпирич. ур-нием $Q = 24(i_0 - 0{,}70)^{-0{,}53}$. Продолжительность второй задержки возрастает при увеличении шероховатости поверхности. При дальнейшем смещении к стационарному значению i проходит через минимум, величина которого ($i_{мин}$) зависит от i_0 и способа предварительной обработки поверхности электрода. При $i = 0$, $\varphi_A = -0{,}44$ *в* (0,1 н. к. э.). Замыкание цепи сопровождается скачкообразным изменением φ_A до $-0{,}35$ *в*. Уменьшение тока от i_0 до i_I и от i_I до i_{II} обусловливается возрастанием φ_A соответственно от $-0{,}35$ до $-0{,}27$ *в* и от 0,27 до $-0{,}05$ *в*. Переход от i_{II} к $i_{мин}$ вызывается ростом омич. сопротивления (r) между поверхностью анода и р-ром, которое оставалось практически неизменным до наступления второй задержки. Сразу после начала электролиза на беспорядочно расположенных точках анодной поверхности делается заметным образование слоя продуктов анодного растворения, повидимому, CuCl. Момент полного покрытия поверхности этим слоем (толщина 10^{-4} *см*) совпадает с возрастанием φ_A от $-0{,}27$ до $-0{,}05$ *в*, что автор связывает с изменением природы анодной р-ции. Величина $\varphi_A = -0{,}27$ *в* отвечает р-ции $Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e$, протекающей до тех пор, пока сохраняется непосредственный контакт между поверхностью анода и р-ром. При $\varphi_A = -0{,}05$ *в* первичной р-цией является, повидимому, образование ионов Cu^+, которые затем реагируют с диффундирующими из р-ра ионами Cl^- с образованием CuCl. В начальной стадии электролиза наблюдается образование значительного градиента конц-ий электролита у поверхности анода, снижающегося, однако, по мере уменьшения величины i. После выключения тока в системе, достигшей устойчивого состояния ($i = i_\infty$), φ_A падает мгновенно до $+0{,}11$ *в* (омич. падение), а затем довольно быстро достигает значения, равного $-0{,}05$ *в* (спад перенапряжения), которое в течение продолжительного времени остается неизменным. Одновременно, повидимому, в результате воздействия Cl^- на внешнюю часть анодного слоя, наблюдается уменьшение сопротивления r. После того как спад закончится примерно на 96%, целостность слоя нарушается и φ уменьшается до $-0{,}27$ *в*. По мере уменьшения градиента конц-ий электролита у поверхности φ_A медленно сдвигается до $-0{,}35$ *в*, а затем и до $-0{,}44$ *в*.

Я. К.

3520. Об анодном поведении тройных сплавов меди, палладия и серы. Клочко М. А., Миронова М. Е., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АНСССР, 1955, **26**, 75—81

Изучено анодное поведение в 2н. HCl (I) при комнатной т-ре при плотностях тока 200 и 300 *а/м*² 9 тройных сплавов Cu, содержащих Pd и S (от 1 до 20% S) и в 2н. H_2SO_4 (II) одного тройного сплава (19,38% S) с целью выяснения влияния S на анодный процесс. Измерены потенциалы сплавов в I, а также сняты анодные поляризационные кривые сплавов в I. Показано, что при анодном растворении в I сплавов с малым содержанием S (1,1—1,4 вес.%) у анода получается от 70 до 80% окисленного шлама с преобладанием Cu. Pd и S этих сплавов полностью переходят из анода в шлам. Сплавы с бо́льшим содержанием S (более 11,57%) дают от 16 до 41% шлама от убыли веса анода, при этом значительная часть Pd и S переходит в р-р. Анодный выход по току у сплавов, содержащих до 1,4% S, составляет 65—70%, у сплавов с содержанием S выше 11,57%—100%. При анодном растворении в II сплава с 19,38% S в р-р переходит только Cu. Выход шлама составляет в этом случае 16%, и он обогащен Pd и S по сравнению с исходным анодом. На поляризационных кривых отражаются происходящие у анода явления. Потенциалы растворения тройных сплавов в I близки по величине к потенциалу растворения Cu и мало меняются во времени при анодном растворении. Показано, что при высоких плотностях тока анодная поляризационная кривая для сплава, содержащего 19,61% S, близка к поляризационной кривой для чистой Cu, и этот сплав растворяется при более низком потенциале, чем сплавы Cu-Pd, Pd-S и чистый Pd (РЖХим, 1955, 5985).

З. М.

3521. Электрохимическое строение поверхности электрополированного алюминия. Щиголев П. В., Акимов Г. В., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 3, 499—502

Проведены сравнительные опыты по выявлению электрохимически активных участков и разделению их на анодные и катодные на поверхности механически полированного и электрополированного Al (99,995%). Общее число электрохимически активных участков (катодных и анодных совместно) определялось методом катодной поляризации образцов Al в р-ре 1 н. $CuSO_4$ ($i = 5$ *ма/см*^{2}, $t = 20°$, время — 5 мин.) с последующим подсчетом числа выделений Cu при помощи микроскопа; анодные участки выявлялись путем анодной поляризации в р-ре, содержащем индикатор ионов Al (ализарин красный S). Установлено, что число электрохимически активных участков на поверхности Al, подвергнутого электрополировке в щел. электролите (Na_2CO_3 + + Na_3PO_4), примерно в 30 раз меньше, чем на поверхности механически полированного Al, за счет образования компактной окисной пленки. П. Щ.

3522. О новом объяснении влияния ингибиторов на электродные процессы. Швабе (Über eine neue Deutung des Einflusses von Inhibitoren auf Elektrodenvorgänge. Schwabe K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 4, 93 (нем.)

Измерялась величина поляризации (П) при пропускании тока через Zn-электрод в зависимости от плотности тока i (0—30 *ма/см*^{2}) и состава электролита [0,5 *M* $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(ClO_4)_2$ с различным содержанием соответствующей к-ты; pH 2—4] в водн. и водно-этаноловых р-рах в присутствии дибензилсульфоксида (I) при сильном перемешивании электролита при 25°. Величина П при одинаковой i как при анодном растворении, так и при катодном осаждении Zn растет с уменьшением pH и с увеличением содержания этанола; в водн. р-рах уже следы I вызывают рост П. Величина П (ингибирующее действие) всегда уменьшается в ряду $ClO_4^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. В чистых водн. р-рах солей Zn при pH 4 величина П не зависит от природы аниона. Повидимому, эта доля П зависит не от состава р-ра, а от металлич. фазы, поскольку на амальгамированном Zn-электроде в тех же р-рах при $i \leqslant 4$ *ма/см*^{2} П вообще отсутствует; в этом случае добавки к-ты, спирта или I вызывают П, также убывающую в ряду $ClO_4^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Автор приходит к выводу, что анионам нельзя приписать ингибирующего действия; последнее вызывается другими составными частями р-ра, но сильно зависит от аниона; повидимому, ингибиторы тормозят такие стадии электродного процесса, в которых участвуют анионы. Д. К.

3523. Изменение равновесного потенциала электрода в зависимости от состояния его поверхности. Бонме (Évolution du potentiel d'équilibre d'une électrode en fonction de son état superficiel. Bonnemay M.), J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1954, **5**, № 27, 392—395 (франц.)

Влияние, которое различные посторонние в-ва, по мнению автора, могут оказывать на равновесные и стационарные значения электродных потенциалов (φ), рассмотрено с точки зрения неоднородности электродной поверхности. Исходя из предположения о зависимости энергий активации разряда (W) и ионизации (W') от координат данной точки на поверхности электрода, автор в первом приближении заменяет рассмотрение непрерывной функции $W - W'$ рассмотрением кол-ва (μ) микроучастков, на которых $W > W'$ («центры ионизации») и кол-ва (θ) микроучастков, на которых $W < W'$ («центры разряда»), различие между которыми сводится, в сущности, к различию в электронной плотности (в целях упрощения не рассматриваются такие возможные участки, на которых $W = W'$). Допускается, что участки обоих типов равномерно распределены по поверхности электрода. При равновесии

$$k\theta \exp[-(W - \alpha F\varphi)/RT] = k'\mu \exp[-(W' + \beta F\varphi)/RT]. \quad (1)$$

Теория развивается применительно к случаю отравлений электродов небольшими кол-вами (p) добавок (ядов). Если введение добавки p изменяет μ и θ соответственно на $\Delta\mu$ и $\Delta\theta$, то, как следует из (1), изменение φ ($\Delta\varphi$) приближенно оценивается как $\Delta\varphi \approx [(\Delta\mu/\mu) - (\Delta\theta/\theta)] \times (RT/nF)$ (2). Так как $\mu > 0$ и $\theta > 0$, если $\Delta\varphi > 0$, то возможны комбинации: $\Delta\mu > 0$, $\Delta\theta > 0$; $\Delta\mu > 0$, $\Delta\theta < 0$; и, как предельные случаи, $\Delta\mu > 0$; $\Delta\theta = 0$; рассмотрены также возможные комбинации при $\Delta\varphi < 0$. Если $\Delta\mu$ и $\Delta\theta$ пропорциональны p, т. е. $\Delta\mu = ap$ и $\Delta\theta = a'p$, то в первом приближении $\Delta\varphi = [(ap/\mu) - (a'p/\theta)](RT/nF)$, а в самом общем случае $(d\Delta\varphi/dp) = [(a/\mu) - (a'/\theta)](RT/nF) + p[(a'^2/\theta^2) - (a^2/\mu^2)] \times (RT/nF)$, что позволяет из эксперим. данных по зависимости $\Delta\varphi$ от p находить величины отношений a/μ и a'/θ, а следовательно, и знаки $\Delta\mu$ и $\Delta\theta$. Эти выводы справедливы при условии, что вводимая добавка не влияет или очень мало влияет на константы α и β и на энергии активации W и W'. Автор полагает, что исследование с развитой точки зрения различных случаев влияния добавок на φ позволит сделать новые выводы о неоднородности структуры различных электродных поверхностей. Н. К.

3524. Влияние брома на поведение водородного электрода из платинированной платины. Бонме (Action du brome sur le comportement de l'électrode de platine platiné comme électrode a hydrogène. Bonnemay Maurice), J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1955, № 30, 194—198 (франц.)

Исследовалось влияние нанесения небольших кол-в Br на поверхность электрода из платинированной Pt (8 *см*^{2}) на перенапряжение водорода (η) на этом электроде в р-рах HCl. Отравление электрода бромом осуществлялось электролитически — путем предварительной анодной поляризации электрода в р-рах NaBr (0,02—1 н.) током i в течение времени τ при различных т-рах. Изменение т-ры от 20 до 60° при прочих равных условиях не влияет на η. При постоянной i η возрастает с ростом τ, стремясь к пределу. При постоянном τ η возрастает с ростом i и, по сути, в обоих случаях зависит только от кол-ва осажденного Br. Далее η уменьшается при уменьшении конц-ии р-ра NaBr (при постоянном $i \cdot \tau$), что автор объясняет уменьшением выхода по току процесса выделения Br. Изменение величины активной поверхности электрода (S), найденное путем экстраполяции кривых перенапряжения к $\eta = 0$ при допущении, что ток обмена пропорционален S, выражается ф-лой $S = S_0e^{-bp}$ (b — константа, p — кол-во Br, высаженного на электрод) справедливой для малых p. Расчет коэфф. a и a' (реф. 3523) дает для данного случая $a' = -3 \cdot 10^2$; $a = 4 \cdot 10^2$, т. е. по мере накопления Br на поверхности электрода конц-ия центров ионизации возрастает, а конц-ия центров разряда убывает. Сопоставление с данными для других галоидов приводит к выводу об убывании их «отравляющего» действия в ряду: Cl > F > Br (при постоянном $i\tau$). И. З.

3525. Перенапряжение водорода (катодный потенциал) на титане в кислых и щелочных растворах. Страуманис, Ши, Шлектен [Hydrogen overvoltage (cathodic potential) on titanium in acidic and basic solutions. Straumanis M. E., Shih S. T., Schlechten A. W.], J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 317—321 (англ.)

В продолжение работы одного из авторов (РЖХим, 1955, 3513) с помощью прямого метода измерения изучена зависимость между плотностью катодного тока (i)

и потенциалом (φ) Ti-электрода в водн. р-рах HF, HCl, HBr, H_2SO_4, CF_3COOH, CH_3COOH, KOH и NaOH различных конц-ий. Измерения проводились в атмосфере воздуха при т-рах 24—32° в области значений i от 1 до 200 *ма/см²*. Электроды готовились из двух образцов металла с содержанием Ti 99,99 и 97%. Катодное и анодное пространства поляризационной ячейки не были разделены. В р-рах HF (от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1,0 н.) наблюдается линейная зависимость между φ и i. Повышение конц-ии HF сопровождается уменьшением величины наклона ($d\varphi / di$) соответствующих прямых и смещением начального значения φ (при $i = 0$) в отрицательную сторону (от —0,774 *в* в 0,1 н. HF до —0,812 *в* в 1,0 н. HF). Показано, что замена воздуха водородом приводит к сдвигу поляризационной кривой в отрицательную сторону на 0,01—0,02 *в* без изменения величины наклона. На основании этого результата сделан вывод, распространенный на все исследованные р-ры, что воздух (так же, как и кислород, выделяющийся на аноде в H_2SO_4) оказывает незначительное влияние на перенапряжение водорода на Ti. В р-рах других исследованных электролитов зависимость между φ и i соответствует ур-нию $\varphi = a + b \lg i$. В случае галоидоводородных к-т повышение конц-ии с 0,1 до 1,0 н. сопровождается изменением коэфф. a [величины φ (относительно н. в. э.) при $i = 1$ *ма/см²*] с —0,534 до —0,447 *в* для HCl и с —0,564 до —0,464 *в* для HBr; коэфф. b остается при этом практически неизменным. Повышение конц-ции H_2SO_4 сопровождается аналогичным изменением коэфф. a (с —0,601 *в* для 0,02 н. H_2SO_4 до —0,480 *в* для 1,0 н. H_2SO_4) при одновременном уменьшении коэфф. b (соответственно с 0,241 до 0,165). Для 1,0 н. р-ров CF_3COOH и CH_3COOH коэфф. a равен соответственно —0,596 и —0,760 *в*. Повышение конц-ии щелочи с 0,1 до 1,0 н. приводит к изменению коэфф. a с —1,338 до —1,290 *в* для KOH и с —1,351 до —1,267 *в* для NaOH при одновременном уменьшении коэфф b. В р-рах HF поверхность Ti-электрода во время опыта покрывалась темной пленкой. В р-рах H_2SO_4 образование видимой пленки было отмечено только на электродах, приготовленных из менее чистого образца металла; в случае электродов, приготовленных из чистого образца, отмечено только небольшое потускнение поверхности. Наличие линейной зависимости между φ и i в р-рах HF связано, повидимому, со способностью металлич. Ti растворяться в этих р-рах с выделением водорода. При уменьшении скорости этого растворения (напр., в результате разбавления HF) рассматриваемая зависимость меняется с линейной на логарифмическую. С другой стороны, при увеличении скорости растворения Ti в HCl, в результате увеличения конц-ии до 4,0 н., линейная зависимость между φ и $\lg i$ с постоянной величиной коэфф. b сохраняется только в области высоких поляризаций: при значениях $i < 20$ *ма/см²* происходит переход к линейной зависимости между φ и i. По мнению авторов, полученные результаты согласуются с каталитич. теорией перенапряжения, так как относительно высокое перенапряжение водорода на Ti сочетается с его малой каталитич. активностью. Я. К.

3526. Измерения в области анодного предельного тока на электродах из благородных металлов. Брейтер, Кнорр, Мегле (Messungen im Bereiche des anodischen Grenzstromes an Edelmetallelektroden. Breiter M., Knorr C. A., Meggle R.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 3, 153—159 (нем.)

Методом поляризационных кривых изучалась ионизация H_2 на электродах из Pt, Ir, Rh, Pd и Au в р-рах 2 н. H_2SO_4 и 1 н. NaOH при ламинарном и турбулентном режимах размешивания. Показано, что в случае электродов из Pt, Ir и Rh анодные предельные токи $i_{пр}$ практически совпадают с соответствующими значениями токов обмена i_0, вычисленными из наклона кривых перенапряжения η по ф-ле $i_0 = (RT/2F)\,(di/d\eta)_{i=0}$, тогда как в случае Au-электрода отношение $i_{пр} : i_0$ составляет 1,77—3,3. Следовательно, на всех исследованных электродах, кроме Au-электрода, кинетика ионизации H_2 носит диффузионный характер. Поляризационные кривые прямого и обратного хода совпадают друг с другом и удовлетворяют ур-нию концентрационной поляризации. Заметный гистерезис поляризационных кривых наблюдается только в случае Au-электрода, на котором вследствие сильного кинетич. ограничения ток ионизации H_2 не зависит от интенсивности размешивания р-ра. На Pt-электроде в 2 н. H_2SO_4 при одинаковой интенсивности размешивания $i_{пр}$ заметно выше, чем на Ir- и Rh-электродах. Авторы полагают, что такое отличие может быть вызвано формой электродов, а также тем, что степень шероховатости гладких металлов группы Pt неодинакова. При величине η, равной 875 ± 25 *мв*, $i_{пр}$ на Pt-электроде резко падает, снижаясь в интервале 50 *мв* до $^1/_7$ своего максим. значения, а при более высоких η — до $^1/_{86}$ исходного значения и в некотором интервале потенциалов остается постоянным. Аналогичный эффект наблюдается также на Ir-и Rh-электродах. В случае Au-электрода спад $i_{пр}$ наступает уже при значениях η порядка 200 *мв*. По мнению авторов, при потенциалах падения $i_{пр}$ начинается окисление поверхности электродов, вследствие чего расщепление H_2 на атомы либо сильно затормаживается, либо прекращается. Предполагается, что H_2 частично реагирует с поверхностными окислами, которые вновь образуются вследствие разряда ионов OH^-. При турбулентном режиме размешивания между i и скоростью протекания р-ра мимо электрода наблюдается зависимость, близкая к линейной, что согласуется с теорией (Левич В. Г., Disc. Faraday Soc., 1947, 1, 37). Показано, что $i_{пр}$ на Pt-электроде в 2 н. H_2SO_4 и на Pd-электроде в 1 н. NaOH зависит соответственно от степени платинирования и палладирования. Стационарные диффузионные токи на гладких Pt- и Ir-электродах в 1 н. NaOH не были получены. По мнению авторов, в р-ре щелочи поверхность гладкой Pt покрывается некоторым слоем, препятствующим процессу расщепления H_2. Э. А.

3527. Исследование образования и разложения фазы палладий — водород посредством измерения импеданса фазовой границы и потенциала палладиевого электрода при омывании водородом или азотом, содержащим кислород. Брейтер, Каммермайер, Кнорр (Untersuchung des Aufbaues und Abbaues der Palladiumwasserstoffphase durch Messung der Phasengrenzimpedanz und des Potentials der Palladiumelektrode bei Bespülung mit Wasserstoff bzw. mit sauerstoffhaltigem Stickstoff. Breiter M., Kammermaier H., Knorr C. A.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 702—709 (нем.)

Активированная Pd-проволока (диам. 0,1 *мм*), погруженная в 2 н. H_2SO_4, омывалась H_2 или N_2, содержащим небольшое кол-во O_2. Измерялся импеданс R ячейки в переменном токе (35—1000 *гц*) и сдвиг фаз, а также потенциал электрода η_k в зависимости от времени t пропускания газа. R рассматривалось как последовательное соединение омического и емкостного сопротивлений. Полученная в отсутствие поляризации кривая ($\eta_k t$) характеризует растворение водорода в чистом Pd, образование фазы с появлением резкой границы между областью, в которой образуется фаза, и областью, которая состоит из чистого Pd, и растворение водорода в образовавшейся фазе (спад η_k). При η_k, соответствующем

началу образования фазы, R имеет миним. значение, затем при $\eta_k = \text{const}$ R растет и достигает максимума, после чего уменьшается с уменьшением η_k. С ростом амплитуды переменного напряжения R уменьшается. Экстремумы более четко выражены при низких частотах. Показано, что омическая составляющая R значительно превышает емкостную составляющую, особенно при низких частотах. При данном η_k R больше в токе N_2, чем в токе H_2, причем наблюдаются колебания R во времени. На активных электродах R меньше и экстремумы отсутствуют. Авторы считают, что R определяется кол-вом водорода, растворенного в тонком слое поверхности электрода. По мере растворения водорода в Pd R уменьшается до минимума. После начала фазообразования и его дальнейшего развития кол-во фазового водорода уменьшается и R растет, достигая максимума. Растворение водорода в фазе обусловливает повторное уменьшение R. Это уменьшение невелико, хотя конц-ия растворенного водорода при изменении потенциала от фазового до нулевого возрастает приблизительно в 10 раз. А. Ф.

3528. Об электролизе уксусной кислоты. Мерль (Au sujet de l'électrolyse de l'acide acétique. Merle L.), Bull. Union physiciens, 1955, **49**, № 422, 360—361 (франц.)

В отличие от прежних работ (Prenner, Z. phys. Chem., 1907, **56**, 670), в которых было найдено, что при электролизе р-ров CH_3COOH на аноде выделяются C_2H_6 и CO_2, автор обнаружил при электролизе 10%-ного р-ра CH_3COOH выделение кислорода на аноде при напряжении 260 *в* и силе тока 0,037 *а*. А. Г.

3529. Остаточные токи. Ньюбери (Residual currents. Newbery Edgar), Trans. Roy. Soc. S. Africa, 1954, **34**, № 1, 25—41 (англ.)

С целью выяснения природы остаточных токов (ОТ), протекающих через р-ры электролитов между двумя одинаковыми инертными электродами при приложении к ним внешней э. д. с. E, меньшей, чем напряжение разложения E_p соответствующих р-ров, проведены измерения ОТ в р-рах H_2SO_4, HCl и $CuSO_4$ между различными электродами (гладкая и платинированная Pt, Au). Регистрировалось изменение ОТ во времени при ступенчатом (на 0,1 *в*) увеличении и последующем снижении E, а в отдельных опытах также изменение электродных потенциалов. По мнению автора, во всех случаях наблюдающиеся величины ОТ не могут быть объяснены только электрохим. р-циями на электродах, напр., выделением газов при очень малых давлениях с их последующей диффузией в объем р-ра или процессами заряжения двойного слоя. Эти «частично обратимые» (в смысле возможности получения обратного — разрядного тока) процессы составляют не более 25% от всего ОТ. Остальные 75% ОТ связаны с таким прохождением тока через р-р электролита, которое не подчиняется закону Фарадея и, по гипотезе автора, объясняется особой электронной проводимостью, связанной с возникновением на поверхности электродов явления, аналогичного термоэлектронной эмиссии в вакууме. Описанные эффекты чувствительны к величине истинной поверхности электродов. Перемешивание электролита увеличивает ОТ только в тех р-рах, где наблюдается газовыделение. Замена гладкой Pt на гладкое Au и изменение формы электролитич. ячейки и расстояния между электродами почти не изменяют ОТ. И. З.

3530. Электролитическая диссоциация в неводных системах. III. Система анилин — уксусная кислота. Мискиджьян С. П., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 855—859

С целью выяснения механизма электролитич. диссоциации обнаруженного ранее (Коновалов Д. П., ЖРФХО, 1912, **24**, 240; 1913, **25**, 192) комплексного соединения $C_6H_5NH_2 \cdot 2CH_3COOH$ проведен электролиз между Pt-электродами смесей анилина (I) и CH_3COOH (II) при плотностях тока 2,2—8,8 *ма/см²* с последующим хим. анализом католита и анолита. На катоде выделяется водород в соответствии с законом Фарадея; р-р у анода приобретает черный цвет (осмоление). В катодном пространстве после электролиза наблюдается увеличение содержания I и убыль II; содержание II в анолите после электролиза возрастает. По мнению автора, полученные результаты можно истолковать на основе следующей схемы диссоциации комплексного соединения: $C_6H_5 \cdot NH_2(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ + CH_3COOH \cdot CH_3COO^-$. Наличие катиона $C_6H_5NH_3^+$ было также подтверждено опытами, в которых католитом служил водн. р-р II: после электролиза в католите обнаружено заметно большее кол-во I, чем то, которое поступало в результате диффузии. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 36948. Б. М.

3531. Анодное окисление некоторых активных металлов в пиридине. Рауш, Мак-Юэн, Клейнберг (The anodic oxidation of some active metals in pyridine. Rausch Marvin D., Mc Ewen William E., Kleinberg Jacob), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2093—2096 (англ.)

В продолжение работы по изучению анодного окисления Mg (РЖХим, 1955, 16026) тем же методом измерения среднего начального значения валентности V_i исследовано анодное окисление Mg, Cd, Be и Al в р-рах NaJ (0,5 *Мл*) и LiCl (2,0 *Мл*) в пиридине при 40° и при плотности тока 0,004—0,007 *а/см²*. В чистых р-рах без добавок все 4 металла дают значения V, соответствующие анодному растворению до нормальной, устойчивой степени окисления этих металлов. Понижение значений V_i наблюдается только тогда, когда в анолите находятся в-ва, являющиеся акцепторами электронов (или когда сам р-ритель легко восстанавливается). Из исследованных 8 добавок 4 (бензофенон, бромбензол, бензонитрил и этилбензоат) вызывали понижение V_i для Mg (соответственно 1,45; 1,68; 1,72; 1,90) и Al (2,68; 2,86; 2,87; 2,92) и не вызывали понижения V_i в случае Be и Cd; нитробензол снижал *Vi* для Be (1,63) и Cd (1,71), а бензальдегид для Al (2,38), Be (1,78) и Cd (1,90), причем р-ры после электролиза не растворяли металлы; нитробензол снижал V_i для Mg и Al, а бензальдегид для Mg (в этом случае р-ры после электролиза растворяли металлы). Показано, что в тех же условиях, но в отсутствие анодной поляризации, изученные металлы не взаимодействуют с р-рами. Предположено, что любой активный металл, способный к образованию нескольких степеней окисления, при анодной поляризации переходит в р-р во всех возможных степенях окисления. Когда в р-ре нет в-в, способных к восстановлению, неустойчивые ионы низшей степени окисления отдают свои избыточные валентные электроны электроду, превращаясь в устойчивые ионы. В присутствии в-ва, способного присоединять электроны, неустойчивые ионы низшей валентности отдают свои электроны молекулам акцептора. На основании величины снижения V_i, исследованные добавки можно расположить в ряд в порядке убывания сродства к электрону: нитробензол > бензальдегид > бензофенон > бромбензол > бензонитрил > этилбензоат > *транс*-стильбен ~ 1-гептин. Активность металлов при анодном растворении в пиридиновом р-ре убывает в ряду Mg > Al > Be > Cd. В случае растворения In и Tl (для которых низшие степени окисления являются относительно устойчивыми) значения V_i в пиридиновом р-ре LiCl без добавок были ниже 3 (для Tl 1,05; для In 2,4). Д. К.

3532. **Заметка по теории пористых электродов. Коулмен Дж. Дж.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1323—1324

Дискуссионная статья (РЖХим, 1954, 47886). В. Л.

3533. **Ответ Дж. Дж. Коулмену. Кочергинский М. Д., Луковцев П. Д.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1325

Ответ на замечания Коулмена (см. реф. 3532) В. Л.

3534. **Температурная зависимость потенциала полуволны для некоторых обратимых и необратимых реакций. Камецкий, Суский** (Zależność potencjału półfali od temperatury dla niektórych reakcji odwracalnych i nieodwracalnych. Kamecki Julian, Suski Leszek), Rocz. chem., 1954, **28**, № 4, 601—610 (польск.; резюме англ.)

См. РЖХим, 1955, 5358.

3535. **Определение числа электронов, участвующих при электрохимическом восстановлении ниобия и титана. Крылов Е. И., Колеватова В. С.** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 818—821

При помощи описанного ранее метода (РЖХим, 1954, 47884) микрокулометрически определено число электронов n, соответствующих первым волнам полярографич. восстановления Nb (5+) из р-ра в 70%-ной H_2SO_4 ($n = 2$) и Ti (4+) из р-ра в 66%-ной H_2SO_4 ($n = 1$). Сравнением высот первой и второй волн показано, что вторые волны соответствуют одноэлектронным процессам: $Nb^{3+} + e \to Nb^{2+}$ и $Ti^{3+} + e \to Ti^{2+}$. С. Ж.

3536. **Изучение процессов восстановления ванадия на капельном ртутном катоде на фоне хлористого калия. Золотавин В. Л., Кузнецов В. К.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 895—898

На фоне 1 н. KCl ион VO^{2+} дает четкую волну с $E_{1/2} = -1{,}0$ *в* (насыщ. к. э.); V(5+) дает две волны с $E_{1/2} = -0{,}32$ и $-1{,}0$ *в*. Р-р, содержащий ионы V^{3+}, частично окислившиеся до VO^{2+}, дает в тех же условиях две хорошо выраженные волны с $E_{1/2} = -0{,}52$ и $-1{,}0$ *в*. Р-р, содержащий ионы V^{2+}, на фоне 1 н. KCl катодных волн не дает. Отмечена анодная волна окисления V^{2+}. Авторы считают, что волна с $E_{1/2} = -0{,}32$ *в* соответствует восстановлению V (5+) до V (4+), волна с $E_{1/2} = -1{,}0$ *в* — восстановлению V (4+) до V (2+), а волна с $E_{1/2} = -0{,}52$ *в* — восстановлению V^{3+} до V^{2+}. При конц-иях KCl меньше 1 н. при восстановлении V(3+) и V(5+) на полярограммах наблюдается несколько очень нечетких волн. При уменьшении конц-ии KCl от 1 до 0,05 н. $E_{1/2}$ восстановления VO^{2+} смещается от 1,0 до $-0{,}88$ *в*. **Показано**, что $i_{пр}$ пропорционален конц-ии VO^{2+} на фоне 1 и 0,1 н. KCl. С. Ж.

3537. **Замечание к полярографии молибдена. Бенеш** (Príspevok k polarografii molybdénu: Beneš Jaroslav) Chem. zvesti, 1955, **9**, № 5, 283—287 (словац.; резюме русс., нем.)

В 0,05—1 *М* H_2SO_4 даже при низких конц-иях (до $5 \cdot 10^{-5}$ *М*) MoO_4^{2-} (I) наблюдаются три катодные волны, соответствующие, повидимому, восстановлению до Mo(3+). Суммарная величина $i_{пр}$ пропорциональна конц-ии **I**. При повышении конц-ии **I** первая волна разделяется вначале на две, а затем на три волны. Первая из этих волн очень мала и практически постоянна. Сумма $i_{пр}$ всех трех волн прямо пропорциональна конц-ии **I**, тогда как сумма $i_{пр}$ первых двух волн при определенной конц-ии **I** (тем более высокой, чем выше конц-ия H_2SO_4) достигает максим. значения, а затем уменьшается. Сумма $i_{пр}$ трех волн до их разделения пропорциональна $\sqrt{h}$ (h — высота столба Hg), тогда как сумма $i_{пр}$ первых двух волн пропорциональна h. Следовательно, первые две волны адсорбционные. С. Ж.

3538. **Полярографическое исследование восстановления ионов молибдата в сернокислых растворах в присутствии перекиси водорода. Бенеш** (Polarografické štúdium redukcie molybdátových iónov v roztoku kyseliny sírovej za prítomnosti peroxydu vodíka. Beneš Jaroslav), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 5, 277—282 (словац.; резюме русс., нем.)

Показано, что в согласии с литературными данными (Kolthoff I. M., Parry E. P., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5315) при достаточно большом избытке H_2O_2 в H_2SO_4 ионы MoO_4^{2-} (I) дают кинетич. волну (ее высота не зависит от высоты столба Hg) с отчетливым максимумом при потенциалах от $-0{,}05$ до $-0{,}25$ *в* (относительно насыщ. ртутносульфатного электрода) в зависимости от конц-ии H_2SO_4. Предложена схема электродных р-ций: $MoO_4^{2-} + H_2O_2 \rightleftarrows MoO_5^{2-} + H_2O$; $MoO_5^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows MoO_4^{2-} + H_2O$; Mo (6+) + $e \to$ Mo (5+). Первые две р-ции поясняют механизм возникновения кинетич. волны, а третья, которая идет при более отрицательных потенциалах, чем вторая, и приводит к уменьшению кол-ва **I**, способного реагировать с H_2O_2 с образованием пермолибдата, поясняет механизм возникновения максимума. Зависимость кинетич. тока i_k от периода капания τ при постоянной скорости вытекания Hg не линейная. i_k пропорционален конц-ии H_2O_2 c до 0,037 *М* H_2O_2; при более высоких значениях c i_k пропорционален $\sqrt{c}$. Такая сложная зависимость i_k от τ и c объясняется частичной адсорбцией (реф. 3537), что подтверждается также формой кривых (i, t), измеренных осциллографически. Это исключает возможность вычисления константы скорости р-ции H_2O_2 с **I** по методу Коутецкого. С. Ж.

3539. **Полярографическое восстановление трехвалентного мышьяка в некомплексообразующей среде. Эверест, Финч** (The polarographic reduction of tervalent arsenic in non-complex-forming media. Everest D. A., Finch G. W.), J. Chem. Soc., 1955, March, 704—707 (англ.)

В 0,1 н. р-рах HCl, HNO_3, $HClO_4$ и H_2SO_4 наблюдаются две волны восстановления As(3+) с двумя частично перекрывающими друг друга полярографич. максимумами. Наличие максимумов доказано визуальным наблюдением турбулентных потоков р-ра с помощью индифферентных порошков, а также действием поверхностно-активных в-в (ПАВ) желатины (I) метиленового голубого (II) и метилового красного (III). При конц-ии As (3+) $2-3 \cdot 10^{-3}$ *М* первая волна достигает предельной высоты. Так как при потенциалах первой волны наблюдается образование элементарного As, то первая волна соответствует процессу As (3+) + 3e → As. As создает пленку, тормозящую дальнейшее протекание процессов. Высота второй волны пропорциональна конц-ии As(3+), но в отсутствие ПАВ эта волна неудобна для аналитич. целей. Обнаружено возникновение AsH_3 при потенциалах второй волны; сделан вывод, что вторая волна отвечает процессу As(3+) + 6e → As(3−). Оба процесса, судя по величине наклона прямой $[\lg(i/i_{пр} - i), E]$ (0,11 *в*), необратимы. Добавка **I** не только устраняет максимумы, но и снижает волну. В присутствии 0,001% **III** максимумы подавляются не полностью, и, кроме того, волна почти лишена горизонтальной площадки диффузионного тока. В качестве подавителя максимумов более удобен **II** (0,001%). Однако в 0,1 н. HNO_3 в присутствии **II** As (3+) дает плохо выраженные волны, а добавка **II** к 0,1 н. $HClO_4$ приводит к выпадению алого осадка. В буферном р-ре CH_3COONa + HCl As (3+) (10^{-4} *М*) дает сравнительно простую волну. При возрастании pH высота волны уменьшается; одновременно $E_{1/2}$ смещается в отрица-

тельную сторону (от —0,765 *в* против насыщ. к. э. при pH 1,4 до —0,905 *в* при pH 2,6). При pH 2,6 точные измерения волны становятся невозможными из-за наложения волны H^+, а при pH 4,2 волна As (3+) сливается с волной H^+. В щел. р-ре $As(3^+)$ не восстанавливается. С. Ж.

3540. О полярографическом поведении некоторых арилалифатических кетонов. Кальцолари (Sul comportamento polarografico di alcuni chetoni aril-alifatici. Calzolari C.), Ist. chim. Univ. studi Trieste Fac. sci., 1954, № 1, 16 p. (итал.)

С целью выяснения влияния ароматич. радикалов на восстановление C=O группы в арилалифатич. кетонах, а также выяснения существования кето-енольной таутомерии у этих кетонов изучено полярографич. поведение тетрагидронафтил-2-метилкетона (I), 2-нафтилметилкетона (II) и 3,4-диметоксиацетофенона (III) в 10%-ном р-ре изопропанола на фоне буферных р-ров Бриттона — Робинсона. I—III восстанавливаются в две стадии. $E_{1/2}$ для I при pH 2,00 равен — 1,080 *в* (насыщ. к. э.) и изменяется на 75 *мв* на единицу pH (до pH 6); при pH выше 6 появляется вторая волна; ее $E_{1/2}$ равен —1,510 *в* и изменяется на 44 *мв* на единицу pH (до pH 13); $E_{1/2}$ первой волны в интервале pH от 6 до 13 изменяется на 37 *мв* на единицу pH. Обе волны имеют диффузионный характер. В области pH>10,5 для I отмечается небольшая адсорбционная предволна с $E_{1/2}$ = — 1,460 *в*. $E_{1/2}$ первой волны для II равен — —0,985 *в* при pH 1,90 и изменяется на 75 *мв* на единицу pH (до pH 6) и на 43 *мв* на единицу pH в интервале pH 6—13; вторая волна для II существует в пределах от pH>4 до pH 6,30 и имеет $E_{1/2}$ от —1,400 до —1,410 *в*; обе волны имеют диффузионный характер. Для III $E_{1/2}$ первой волны равен —1,175 *в* при pH 2,10 и изменяется на 75 *мв* на единицу pH (до pH 6); при pH 7,5 первая волна исчезает; вторая волна III возникает при pH 6,10 ($E_{1/2}$ = — 1,7*в*) и практически не зависит от pH. Обе волны III имеют диффузионный характер. $E_{1/2}$ I—III не меняются с конц-ией. Соотношение высот первой и второй волн I—III изменяется с pH. Определены коэфф. наклона кривой $[E, \lg(i/i_{пр} - i)]$ для I—III при различных pH. Согласно кулонометрич. определениям в кислой среде на восстановление I и II расходуется один электрон, в щел. среде на восстановление I—III затрачивается два электрона. Повышение конц-ии изопропанола в смеси ведет к уменьшению $i_{пр}$. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что аналогично ацетофенону I—III существуют в кето-енольном равновесии: $RCOCH_3 \rightleftarrows RC(OH) = CH_2$; I и II восстанавливаются легче ацетофенона. Л. Я.

3541. О полярографическом поведении ароматических и арилалифатических оксимов. Кальцолари, Фурлани (Sul comportamento polarografico delle ossime aromatiche e aril-alifatiche. Calzolari C., Furlani C.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, 12, № 2, 50—55 (итал.)

На основании предыдущих работ авторов (Boll. Soc. Adr. Sci. Nat., 1949, 14, Annali Triestini, 1951, 21, 2) и настоящей работы установлено, что полярографич. поведение ароматич. и арилалифатич. кетонов одинаково: в кислой среде образуется одна диффузионная волна, $E_{1/2}$ которой с возрастанием pH сдвигается в отрицательную сторону примерно на 70 *мв* на единицу pH. В нейтр. области высота волны уменьшается вплоть до исчезновения и образуется вторая диффузионная волна, высота которой увеличивается с ростом pH и достигает высоты первой волны в щел. области; при высоких pH вторая волна уменьшается и исчезает при pH 11—13; $E_{1/2}$ этой волны не меняется с pH. При полярографич. восстановлении оксимов расходуется всегда 4 электрона, причем сразу образуется соответствующий первичный амин. Образование двух волн обусловлено, по мнению авторов, не существованием двух форм оксимов в равновесии, а двумя различными типами восстановления: в кислой среде $>C = NOH + 2e + 2H^+ \rightarrow >CH - NHOH + 2e + 2H^+ \rightarrow >CH - NH_2 + H_2O$; в щел. среде $>C = NOH + 2e + H_2O \rightarrow >CH = NH + 2e \rightarrow >CHNH_2$. Анион $R'R''C = NO^-$, который возникает в сильнощел. среде, полярографически неактивен, чем объясняется исчезновение второй волны в сильнощел. среде. Гидролиз оксимов проходит ограниченно с малой скоростью и, следовательно, почти не влияет на их полярографич. поведение. В кислой среде оксимы восстанавливаются легче кетонов. Приведены значения $E_{1/2}$ первой и второй волн восстановления оксимов в 30%-ном изопропаноле (для первой волны при pH 0): $C_6H_5C(=NOH)\ CH_3$ — 0,850:—1,820; $C_6H_5 - C_6H_4 - C(=NOH)CH_3$-*n* — 0,669; — 1,524; оксим бензофенона —0,595; —1,600; $C_6H_5 - C_6H_4 - C(=NOH)C_6H_5$-п (син) —0,507; —1,466; (анти) —0,485; —1,438; оксим дифенилкетона —0,434; —; оксим бензилфенилкетона —0,805; —1,660; оксим дибензилкетона—0, 815; —. Л. Я.

3542. Полярография ароматических гетероциклических соединений. II. Полярографическое поведение изоникотиновой и пиколиновой кислот. Фольке, Фолькова (Polarografie aromatických heterocyklických sloučenin. II. Polarografické chování kyseliny isonikotinové a pikolinové. Volke Jiří, Volková Věra), Chem. listy, 1955, 49, № 4, 490—496 (чеш.).

При полярографич., восстановлении изоникотиновой (I) и пиколиновой (II) к-т при малых значениях pH наблюдается одна волна *A* (в случае II ей сопутствует волна при более отрицательном потенциале), высота которой с ростом pH понижается. При pH > 9 высота волны не зависит от высоты столба Hg (кинетич. ток). В случае II при pH > 7 волна разделяется на две волны (A_1, A_2), для которых измерена общая высота. При использовании буферного р-ра, содержащего многозарядные катионы (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, La^{2+}) при pH > 7 наблюдается более отрицательная волна *B*. С ростом pH общая высота волн *A* + *B* остается постояной, несмотря на уменьшение более положительной волны *A*; в щел. р-рах обнаруживается лишь волна *B*. Эта волна наблюдается также на фоне 0,1 *M* $N(C_2H_5)_4OH$. Кроме описанных волн, обнаружена каталитич. волна (—1,8 *в* по норм. к. э.) при pH 6,5—8. В кислой среде высота волны *A* пропорциональна конц-ии ($1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ *M*). Ее $E_{1/2}$ с ростом pH сдвигается в отрицательную сторону и не зависит от pH при pH > 8,5. $E_{1/2}$ I положительнее, чем $E_{1/2}$ II на 100 *мв* во всей области pH (для I при pH 3 $E_{1/2}$ = —0,9 *в* для волны *A*). $E_{1/2}$ волны *B* не зависит от pH и равен — 1,72 *в* для I и —1,78 *в* для II. Отмечается, что в более ранних работах (РЖХим, 1955, 28597) наблюдалась лишь первая волна. По мнению авторов, снижение волны *A* обусловлено влиянием на диссоциацию процесса рекомбинации; волна *A* соответствует восстановлению недиссоциированной формы $C_5H_4N \cdot COOH$, а волна *B* — восстановлению аниона $C_5H_4N \cdot COO^-$. Характер зависимости предельного тока от pH согласуется с теоретическим (РЖХим, 1954, 14311; 1955, 3497.) По ур-нию из последней работы рассчитаны константы скорости рекомбинации для I ($1{,}3 \cdot 10^{12}$ *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$) и для II ($3{,}0 \cdot 10^{11}$ *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$). Порядок величин этих констант находится в соответствии со значениями, найденными полярографически для других слабых к-т. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 25895. Р. Zuman.

3543. О полярографических потенциалах восстановления α-альдегидов пиррола, тиофена и фурана. Каппеллина, Друзиани (Sul potenziale

polarografico di riduzione delle α-aldeidi del pirrolo, del tiofene e del furano. Cappellina Franco, Drusiani Annamaria), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 10, 939—947 (итал.)

Определены $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.) для α-пирролальдегида (—1,70 *в*), α-тиофенальдегида (I) (—1,42 *в*), фурфурола (—1,46 *в*) при полярографировании на фоне 0,1 *M* $(CH_3)_4NBr$ в 50%-ном р-ре метанола (pH 7,1) при 23—27°. В этих условиях для C_6H_5CHO $E_{1/2}$ = —1,48 *в*, для C_2H_5CHO — 2,07 *в*. У I наблюдается вторая волна с $E_{1/2}$ = —1,7 *в*, высота которой составляет 1/5 высоты первой. Л. Я.

3544. Высокочастотный зонд для масс-спектроскопического определения концентраций ионов. Бойд, Моррис (A radio-frequency probe for the mass-spectrometric analysis of ion concentrations. Boyd R. L. F., Morris D.) Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 1, 1—10 (англ.)

Описан высокочастотный масс-спектроскопич. зонд для определения конц-ий ионов в газовом разряде, который может работать при давл. до 1 *мм* рт. ст. и представляет собой модификацию предложенного ранее прибора (Boyd R. L. F., Nature, 1950, **165**, 142). Принцип действия прибора основан на ускорении ионов с определенным значением отношения заряда *e* к массе *m* в ВЧ-поле, причем только ионы, получившие ускорение в ВЧ-поле, могут достигнуть коллектора. По величине коллекторного тока при различных частотах можно судить о наличии в плазме разряда ионов с определенным значением отношения *e/m*. Приводится упрощенная теория действия зонда. Рассматривается влияние величины начальной энергии ионов и распределения ионов по энергиям на действие зонда. Приведены предварительные результаты исследования с помощью зонда тлеющего разряда в He; изучена зависимость отношения токов на стенки ионов He_2^+ и He^+ от давления. Ю. Е.

3545. Молекулярные ионы в разрядах в инертных газах. Моррис (Molecular ions in discharges in the inert gases. Morris D.). Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 1, 11—17 (англ.)

С помощью описанного ранее (реф. 3544) ВЧ-зонда изучено образование молекулярных ионов (МИ) инертных газов (He_2^+, Ne_2^+, Ar_2^+, Kr_2^+ и Xe_2^+) в разряде с накаленным катодом при давл. до 1 *мм* рт. ст. и токе через разрядную трубку от 50 до 500 *ма*. Образование МИ и ионов атомов сравнивалось по токам ионов на стенку трубки. Подробно изучено образование МИ в зависимости от давления и тока через трубку для He, Ne и Ar; для Kr и Xe получены лишь отдельные значения токов МИ при более низких давлениях. Во всех случаях ток МИ не превышал 8% от тока атомных ионов. В случае He отношение токов МИ и ионов атомов линейно возрастает с давлением, в случае Ne и Ar — сначала линейно растет, а затем падает. Для всех изученных газов отношение ионных токов почти не зависит от тока через разрядную трубку. Поиски сложных МИ $KrXe^+$ не дали положительного результата. Наблюдалось образование ионов примесей: OH^+, H^+, N_2^+ и C^+. Обсуждены различные возможные процессы образования МИ в разряде, и на основании сравнения с эксперим. данными как наиболее вероятный выбран процесс образования МИ при столкновениях нормальных и возбужденных атомов. Ю. Е.

3546. Эффективные поперечные сечения ионов и атомов в плазме различных газов. Меккер, Петерс, Шенк (Ionen-und Atomquerschnitte im Plasma verschiedener Gase. Maecker H., Peters Th., Schenk H.), Z. Phys., 1955, **140**, № 2, 119—381 (нем.)

Получено ур-ние для расчета эффективного поперечного сечения (ЭПС) ионов $Q_+ = [e^4/(kT)^2] \ln (kT / e^2 n_e^{1/3}) \pm$ ± 15% (*e* — заряд электрона, n_e — конц-ия электронов), которое отличается от предложенного ранее ур-ния (Гвоздовер С. Д., Phys. Z. Sowjet., 1937, **12**, 164) на коэфф. 0,55. ЭПС атомов определялись при помощи ур-ния для электропроводности плазмы в дуговом разряде. Радиальное распределение плотности электронов и т-ры определялось экспериментально. Определено ЭПС атомов H в дуге, горящей внутри трубки диам. 8 *мм* и длиной 5 *см* (охлаждаемой водой) при силе тока 50 *а* и градиенте напряжения 35 *в/см* ($130 \cdot 10^{-16}$ *см*² ± 25%). ЭПС атомов H, измеренное в дуге высокого давления в парах воды при давл. 50—300 *атм* и силе тока 100—150 *а*, имеет ту же величину. ЭПС атомов O, N и C вычислены из литературных данных, причем для всех трех элементов получено одинаковое значение ($20 \cdot 10^{-16}$ *см*² ± 15%). ЭПС атомов Fe равно $35 \cdot 10^{-16}$ *см*² ± + 30%. Ю. Е.

3547. Заметка о «пробивном потенциале» при разряде в озонаторе и об его зависимости от поверхности электродов. Рамая (A note on the «threshold potential» of ozonizer discharge and its dependence on electrode surface. Ramaiah N. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 8, 583—585 (англ.)

Понижение пробивного напряжения, наблюдавшееся в разряде в O_2, а также в парах Hg, в озонаторе Сименса при покрытии стенок трубки адсорбированным слоем KCl или водяного пара, автор объясняет тем, что эти слои, при сравнительно невысоких напряжениях, являются источником испускания вторичных электронов, необходимых для поддержания разряда. А. Ш.

3548 К. Электрохимия. Изд. 4-е. Дингеманс (Electrochemie. Dingemans P. — Delft. Uitg. Waltman, 1955, 195 bl Geill. 9.75 gld) (голл.)

См. также: Электроосаждение мет. 4463, 4465, 4466, 4473—4476, 5884. Коррозия 5716—5718, 5720, 5723, 5765, 5766. Полярография 3616, 3644, 3720, 3721, 4096—4098, 4100, 4101, 4136, 4164, 4176, 4234. Хим. источники тока 4457—4459, 4479. Электропроводность 3410, 3496—3498, 3640, 3643, 3650. Методика электрохимических измерений 4094, 4291, 5720, 5779, 5784. Др. вопр. 3080, 3490, 4083, 4088, 4092, 4093, 4099, 4456, 4460, 4478, 4512, 5779, 5950

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

3549. К термодинамике поверхностных явлений. Поверхностное натяжение, адсорбция и адсорбционный гистерезис. Флад (Some thermodynamic considerations of surface regions. Surface tension, adsorption, and adsorption hysteresis. Flood E. A.). Canad. J Chem., 1955, **33**, № 5, 979—1001 (англ.)

Обсуждены в общем виде условия термодинамич. равновесия между двумя взаимодействующими телами, рассматриваемыми как ансамбли бесконечно малых объемов чистых компонентов. Полученные результаты применены к двум частным случаям: 1) равновесию между простой жидкостью и ее паром (жидкая поверхность раздела между двумя фазами одного и того же в-ва); 2) адсорбции газа на твердом теле (жидкая поверхность раздела между разными в-вами). С рассматриваемой точки зрения дана термодинамич. интерпретация явлений поверхностного натяжения, физ. адсорбции и адсорбционного гистерезиса. З. В.

3550. О произвольном выборе поверхности раздела в неравновесных капиллярных слоях. Дефе (Du choix arbitraire de la surface de division dans les

couches capillaires non en équilibre. Defay Raymond), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, **41**, № 2, 138—150 (франц.; резюме англ.)

Показано, что при использовании Гиббсовой поверхности раздела (ПР) в термодинамике плоского капиллярного слоя полученные выводы не всегда применимы к любой ПР. Произвол в выборе ПР допустим лишь в том случае, если хим. потенциалы удовлетворяют двум условиям, соблюдающимся при равновесии, но не в неравновесных условиях. Н. Ф.

3551. **Сферическая поверхность раздела .II. Молекулярная теория. Бафф** (Spherical interface. II. Molecular theory. Buff Frank P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 419—427 (англ.)

На основе теоремы вириала и предложенных Гиббсом механич. и термодинамич. определений поверхностного натяжения разработана статистико-механич. теория плоской и сферич. поверхностей раздела фаз. Выражения для соответствующих термодинамич. величин в функции молекулярных параметров использованы для решения вопроса о зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности. Получено асимптотич. разложение большой функции распределения (выраженной через геометрич. параметры, характеризующие поверхность раздела), позволяющее судить о пределах применимости макроскопич. представлений в капиллярной физике. Часть I см. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1591. Н. Ф.

3552. **Статистическая механика поверхностного натяжения на кривой поверхности раздела I. Сэгава, Тэрамото** mechanics of surface tension of curved interface, I. Segawa Tomio, Teramoto Ei), Progr. Theoret. Phys., 1954, **11**, № 6, 528—536 (англ.); 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 72, 86—97 (япон.)

Статистико-термодинамич. и кинетич. определения поверхностного натяжения применены к цилиндрич. поверхности раздела жидкость — пар. Показано, что в известных условиях эти два определения эквивалентны друг другу и обычному термодинамич. определению. При этом используются методы Харасимы, Мак Леллана, Керквуда и Баффа. Указано на возможность применения этих методов к сферич. поверхностям Н. Ф.

3553. **Статистико-механическая теория поверхностного натяжения кривой поверхности. I. Кондо** (A statistical-mechanical theory of surface tension of curved surface layer. I. Kondo Sohei), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 5, 381—386 (англ.)

Комбинируя статистико-механич. метод вычисления поверхностного натяжения (ПН) плоской поверхности, предложенный Харасимой, с термодинамич. определением ПН, автор получил общие выражения для ПН цилиндрич. и сферич. поверхности. Введено понятие «поверхности натяжения», и с его помощью ф-ла Кельвина выведена более строго, чем обычным путем. Показано, что выводы Толмана, касающиеся зависимости ПН от кривизны поверхности, требуют пересмотра. Н. Ф.

3554. **О поверхностной энергии твердых материалов. Ауэрбах** (Über die Oberflächenenergie fester Werkstoffe Auerbach Rudolf), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 6, 208—212 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассмотрены различные методы вычисления поверхностного натяжения твердых в-в: 1) по теплоте возгонки; и параметрам кристаллич. решетки в-ва; 2) по парахору; 3) по скорости звука (Auerbach R., Kolloid-Z., 1949, **113**, 97). Приведена таблица найденных различными методами значений σ для ряда металлов, неорганич. в-в и органич. полимеров. Н. Ф.

3555. **Поверхностное натяжение растворов, содержащих молекулы различной величины. Саролеа** (Sur la tension superficielle des solutions de molécules de dimensions différentes. Saroléa L.), Bull. cl. sci. Acad roy. Belgique, 1954, **40**, № 11, 1120—1130 (франц.; резюме англ.)

Описан метод вычисления поверхностного натяжения р-ров в-в с молекулами различной величины, отличающийся от метода Флори — Хаггинса (Ф. Х.) тем, что принимается во внимание корреляция между вероятностями вхождения определенной молекулы в данный узел и в соседние узлы квазикристаллич. решетки. Показано, что метод Ф.—Х. дает завышенные значения для избыточной поверхностной энергии. Это объясняется тем, что в методе Ф.— Х. учитываются некоторые нереализуемые конфигурации и получается слишком большое значение для уменьшения энтропии р-ра в поверхностном слое. При большой степени полимеризации эффект этот, впрочем, мал по сравнению с огромной разностью между энтропиями реального и идеального р-ров, и расхождение между методами Ф.— Х. и Гуггенгейма соответственно уменьшается. Н. Ф.

3556. **Исследование мономолекулярных пленок. I. Измерение низких поверхностных давлений монослоев белка. Тварога Б.** Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 691—696

См. РЖХим, 1954, 46182.

3557. **Экспериментальное доказательство существования структуры в пленке гелия II. Кнудсен, Диллингер** (Experimental evidence for structure in the helium II film. Knudsen W. C., Dillinger J. R.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 1, 279—280 (англ.)

Измерена скорость движения пленки He II по медной спирали. Показано, что пленки He II более устойчивы при некоторых определенных толщинах, что указывает на наличие структуры в пленке. И. С.

3558. **Течение в пленках He II и образование сплошного столба жидкого He в капиллярах. Дыба, Лейн, Блейквуд** (Film flow and bulk formation of helium II in capillaries. Dyba R. V., Lane C. T., Blakewood C. H.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 6, 1365—1368 (англ.)

Обнаружено образование сплошного столба жидкого He II в капиллярах (К), расположенных вертикально над поверхностью жидкого He II и соединенных с ней твердой поверхностью, на которой образуется подвижная пленка He II. Опыты с плоскопараллельными, круглыми и кольцеобразными К показали, что для образования сплошного столба жидкости необходимо, чтобы толщина К не превосходила некоторой крит. величины, зависящей от формы К. Однако уже образовавшийся столб жидкости сохраняется при наличии соединительной пленки даже при толщине К выше критической. Измерения скорости течения пленки и величины равновесного капиллярного подъема в К дали результаты, согласующиеся с данными других авторов, полученными в других условиях опыта. Описанные выше явления обсуждены, исходя из известных специфич. свойств He II. Н. Ф.

3559. **Образование сплошного жидкого He II в капиллярах. Таконис** (Bulk formation of helium-II in capillaries. Taconis K. W.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1176—1177 (англ.)

Дано объяснение явлениям, описанным ранее (реф. 3558). Найдена связь между высотой h_1 капилляра (К) над уровнем жидкости и крит. радиусом $r_{кр}$ К, при котором возможно образование в нем сплошного столба жидкости. Вследствие кривизны стенок К пленка He II стремится увеличить свою толщину, так как при этом уменьшается ее поверхностная энергия. Условие образования сплошного жидкого столба в К заключается в том, что это уменьшение энергии должно быть больше, чем рост

потенциальной энергии, связанный с подъемом жидкости в К. Отсюда следует условие $r_{кр} < \sigma / \rho g h_1$. А. К.

3560. Электрические явления в адгезии. I. Электронная атмосфера в диэлектриках. Скиннер, Савидж, Рацлер (Electrical phenomena in adhesion. I. Electron atmospheres in dielectrics. Skinner Selby M., Savage Robert L., Rutzler John E., Jr), J. Appl. Phys., 1953, **24**, № 4, 438—450 (англ.)

При быстром отрыве двух металлич. пластинок, склеенных слоем полимера (П), на разделенных поверхностях возникают электрич. заряды противоположного знака. Если пластинки замкнуты через высокое сопротивление, то по разрядной осциллограмме можно определить поверхностную плотность зарядов σ в момент отрыва. Если разрыв происходит по поверхности раздела П — металл (М), σ значительно больше, чем при разрыве внутри П. Эти явления рассмотрены, исходя из представления об электронной атмосфере в прилегающем к М слое П (диэлектрика). Величина σ определяется высотой энергетич. барьера между М и П. Благодаря наличию электронного облака в П на соприкасающийся с последним М действует аттракционная электростатич. сила, составляющая определенную часть общей адгезионной силы. Обсуждается порядок величины электростатич. силы и ее зависимость от толщины слоя П между металлич. пластинками. Показано, что развитая в статье теория находится в качеств. согласии с некоторыми наблюдениями, сделанными другими авторами и не получившими удовлетворительного объяснения. Н. Ф.

3561. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей. Дерягин Б. В., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 207—214

Дано определение расклинивающего давления (РД) тонкого плоскопараллельного слоя жидкости, разделяющего два твердых тела. РД равно давлению, оказываемому слоем (в дополнение к нормальному гидростатич. давлению) в состоянии равновесия на ограничивающие его тела. РД может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Оно зависит только от природы обоих твердых тел и жидкости в слое, т-ры, давления в системе и толщины слоя h. РД заметно отличается от нуля для $h \leqslant 10^{-4} - 10^{-5}$ *см*. Дано также наиболее общее определение РД слоя жидкости, граничащего с двумя любыми фазами: оно равно скачку давления $P_e - P_i = P(h)$, который надо принять существующим на поверхности раздела слоя с любой из этих фаз (в которой гидростатич. давление равно P_e) для того, чтобы в состоянии равновесия системы давление в слое P_i удовлетворяло ур-ниям гидростатики и теории капиллярности. При этом скачок давления $P(h)$ должен зависеть для данной системы только от толщины h данного участка слоя. Приведены примеры приложения вышеуказанного определения к различным случаям равновесия гетерогенных систем в присутствии тонких слоев и выведены ур-ния гидродинамики слоев с учетом их РД. Показано, что при неравномерной толщине слоя жидкость течет в сторону увеличения толщины, если РД возрастает с h, и в сторону уменьшения толщины в обратном случае. В первом случае расклинивающее давление действует стабилизующе, во втором слой находится в неустойчивом состоянии и стремится распасться на более тонкие и толстые участки. С. Б.

3562. Сорбция и реакционная способность закиси и окиси азота на кристаллических и аморфных силикатных сорбентах. Аддисон, Баррер (Sorption and reactivity of nitrous oxide and nitric oxide in crystalline and amorphous siliceous sorbents. Addison W. E., Barrer R. M.), J. Chem. Soc., 1955, March, 757—769 (англ.)

Исследована сорбция Ar, O_2 и NO на обогащенных калием и натрием разновидностях шабазита (I), фоязита (II), морденита, синтетич. цеолитах с морденитоподобной структурой, пористом стекле (III), Na-содержащем алюмосиликатном геле (IV) и силикагеле (V) и сорбция закиси азота на I. N_2O стабильна на I до 350°. Изостерич. теплоты адсорбции и избыточная энтропия адсорбированной N_2O понижаются при возрастании адсорбированного объема. NO, сорбированная кристаллич. цеолитами (напр., I и II, обогащенными Ca и Na) очень легко и почти полностью распадается по ур-нию $4NO \rightarrow N_2O + N_2O_3$. На III, IV и V адсорбция менее значительна, и ограниченное разложение NO наблюдалось только на III и IV при 0°, что указывает на большое различие каталитич. активности между аморфными и кристаллич. сорбентами. Адсорбция NO на I на 30—40% уменьшает одновременно адсорбируемые кол-ва Ar и O_2. В более слабой форме (15—26% при —183° и 760 *мм*) то же наблюдается на III и IV. NO, адсорбированная на I, III или IV, полностью инертна по отношению к O_2. N_2O_3, образуясь при разложении NO, вытесняет последнюю с I при 150°, но N_2O прочно удерживается до 200°. Установлено присутствие межкристаллитных NO_2^- и NO_3^-, образующихся при побочной р-ции N_2O_3 и NO_2 с остаточной межкристаллитной водой. При сорбции на древесном угле NO, повидимому, разлагается по ур-нию $4NO \rightarrow N_2 + 2NO_2$. Адсорбция O_2 гораздо больше на Ca- замещ. I и II, чем на Na-замещенных. В. Щ.

3563. О характере адсорбционного гистерезиса паров бензола и форме пор у глин. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 711—714

При адсорбции паров бензола на образцах активированной H_2SO_4 и неактивированной асканской глины и гумбрина наблюдается обратимый гистерезис, причем у неактивированных образцов эксперим. и вычисленные по ф-ле Кельвина изотермы адсорбции не совпадают, а площадь, ограничиваемая эксперим. кривой, больше, чем для вычисленной кривой, что объясняется наличием бутылеобразных пор. У активированных глин подобного расхождения между эксперим. и вычисленными данными нет, поэтому автор предполагает, что в процессе кислотной активации бутылеобразные поры переходят в открытые, чем и объясняется повышение отбеливающей способности глин. В. Щ.

3564. Измерение адсорбции паров азота на кристаллах хлористого натрия при помощи кварцевых весов высокой чувствительности. Беринг Б. П., Серпинский В. В., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 243—247

См. РЖХим, 1954, 41026.

3565. Абсолютные изотермы адсорбции паров нормального бутана на стекле и силикагелях разной структуры. Киселев А. В., Эльтеков Ю. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 904—916

На основании литературных данных определены абс. (т. е. рассчитанные на 1 *см*² поверхности) изотермы адсорбции (α) паров *н*-бутана (I) при т-ре 0° на в-вах, хим. основой которых является SiO_2. Авторы получили для мономолекулярной области (до $p/p_s = 0{,}3$) совпадение абс изотерм адсорбции паров I на непористом кремнеземе, приготовленном сжиганием кремнийорганич. соединений, и стеклянных шариках «пирекс», и на крупнопористых стекле и алюмосиликагеле с небольшим содержанием Al_2O_3. Абс. изотермы адсорбции паров I на тонкопористых силикагелях (диаметр пор 18 А) идут в начальной области выше и круче. При переходе от непористых и крупнопористых кремнеземов к тонко-

пористым наблюдается увеличение теплоты адсорбции паров I на 2,5 *ккал/моль* при $\alpha = 1,6$ $\mu M/M^2$ и изменение констант ур-ния БЭТ: c и ω_0; c растет от 5,5 до 13, ω_0 изменяется от 55 A² до 40 A². Из сопоставления абс. изотерм адсорбции паров I на непористых адсорбентах разной хим. природы видно, что адсорбируемость I на единицу поверхности растет от кремнезема к саже. Вычислены термодинамич. функции адсорбции паров I на непористых и крупнопористых кремнеземах для начальной области изотерм адсорбции. Ю. Э.

3566. Разделение газов посредством сорбционных процессов. Вирт (Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. Wirth H.), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb, 1953, **162**, № 1—2, 156—168 (нем.)

См. РЖХим, 1953, 2894.

3567. Определение дипольного момента по поверхностному потенциалу адсорбционного слоя на металле. Миньоле (On the definition of the dipole moment from the surface potential of a film on a metal. Mignolet J. C. P.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 3-4, 122—125 (англ.; резюме франц.)

Показано, что для определения дипольного момента μ атомов, адсорбированных на поверхности металла, следует пользоваться ур-нием $V = 4\pi\sigma\mu$ (1), где V — поверхностный потенциал адсорбционного слоя, σ — число атомов, приходящихся на единицу поверхности. Ур-ние Ленгмюра (Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc. 1932, **54**, 2798), отличающееся от (1) коэфф. 2 вместо 4 в правой части, дает фиктивный момент, соответствующий модели электрич. зеркального изображения. И. С.

3568. Исследование вещества в физически адсорбированном состоянии путем измерения диэлектрических свойств. Чаннен, Мак-Интош (Investigation of the physically adsorbed state by means of dielectric measurements. Channen E. W. McIntosh R.) Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 2, 172—183 (англ.)

Обсуждены полученные автором литературные данные о диэлектрич. свойствах различных в-в (H_2O, C_2H_5Cl, C_4H_{10}, NH_3, SO_2), адсорбированных на пористом силикагеле и непористом рутиле. Проанализированы 4 метода расчета поляризуемости α и диэлектрич. постоянной ε (2 метода Бётшера для порошков и р-ров, двухстепенный метод Бётшера для вторичных агрегатов и метод Камиоши). Все эти методы, содержащие произвольные допущения, в лучшем случае являются полуэмпирическими и не позволяют предсказывать разумные значения α и ε. Поэтому применение первичных опытных данных (зависимости инкремента емкости от адсорбированного объема для расчетов с целью истолкования диэлектрич свойств адсорбированного в-ва невозможно впредь до усовершенствования методов расчета ε и α. З. В.

3569. О кинетике хемосорбции. Эрлик (On the kinetics of chemisorption. Ehrlich Gert), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 473—477 (англ.)

Исходя из того, что необходимой предпосылкой для хемосорбции является физ. адсорбция, и что скорость v хемосорбции лимитируется не числом газовых молекул, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, а числом благоприятных соударений предварительно физически адсорбированных молекул (ФАМ) с поверхностью, авторы вывели новое ур-ние кинетики хемосорбции для случая адсорбции двухатомной молекулы на совершенной кристаллографич. плоскости в предположении, что ФАМ представляют собой двумерный газ. Уравнение имеет вид: $(N_s/2)(d\theta/dt) = [p/(2\pi m\beta^{-1})^{1/2}]\{1+k_1\nu_1 \exp[(E_2-E_1)\beta]/(1-\theta)^2 k_2\nu_2\}^{-1}$ (1), где N_s — число доступных мест решетки на единицу поверхности; θ — степень покрытия поверхности хемосорбированными молекулами; p — давление, m — масса молекулы, $\beta = 1/kT$, k_1 — вероятность удачных столкновений, приводящих к десорбции ФАМ; ν_1 — частота колебаний, перпендикулярных поверхности адсорбента; k_2 — вероятность удачных соударений ФАМ со свободными местами поверхности, приводящих к хемосорбции; ν_2 — число столкновений ФАМ с поверхностью; E_2 — энергия активации процесса хемосорбции, а E_1 — энергия активации процесса десорбции ФАМ. В отличие от кинетич. уравнения Ленгмюра и ему подобных ф-л из ур-ния (1) следует, что: (1) зависимость v от T определяется не E_2, но разностью $E_2 - E_1$; 2) v в значительном интервале может быть нечувствительной к изменениям θ; 3) в случае заметной «дезактивации» ФАМ вследствие двойных столкновений зависимость v от p может быть нелинейной. Ур-ние качественно согласуется с опытными данными также при учете неоднородности поверхности, обусловленной наличием ФАМ, т. е. при учете реально наблюдающейся зависимости физ. адсорбции от θ. З. В.

3570. Сравнение сорбционных характеристик некоторых минералов, обладающих слоистой структурой. Калоусек (A comparison of sorption characteristics of some minerals having a layer structure. Kalousek G. L.) J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 3, 287 (англ.)

Показано, что плотность различным образом приготовленных образцов хризотила, измеренная в полярной H_2O и неполярной CCl_4, практически одинакова. На этом основании автор оспаривает точку зрения Янга и Хили (РЖХим, 1955, 34179), что повышенная по сравнению с N_2 адсорбция H_2O и NH_3 на волокнистых минералах (хризотил и родственные ему тоберморит и антигорит) объясняется закупоркой входов в капилляры полярными молекулами H_2O, пропускающей внутрь капилляров только мелкие и сильно полярные молекулы (H_2O, NH_3) и задерживающей неполярные молекулы. З. В.

3571. Об адсорбции и десорбции на жидких поверхностях. II. Адсорбция растворов лауриновой кислоты. Проверка уравнения Гиббса. Тер-Минасян-Сарага (Étude de l'adsorption et de la désoption aux surfaces liquides. II. Adsorption des solutions d'acide laurique. Vérification de l'équation de Gibbs. Terminassian-Saraga Lisbeth), J. chim. phys. et phys.-chim. biol, 1955, **52**, № 2, 99—107 (франц.)

С помощью тензиометра Доннана — Абриба исследована адсорбция лауриновой к-ты в интервале конций c 0,06—1,3 *мг/л* при т-ре 21±1°. Получена кривая адсорбции $p = f(c)$, где p — поверхностное давление. Показано. что энергия адсорбции жирной к-ты на поверхности р-ра в гомологич. ряду к-т — от уксусной до лауриновой — меняется линейно с увеличением числа групп CH_2 в углеводородной цепи. Проведена проверка ур-ния Гиббса двумя методами: графическим — путем вычисления Γ с помощью эксперим. кривой $p = f(c)$ и методом автора. Оба метода проверки ур-ния дали удовлетворительные результаты. Часть I, см. РЖХим, 1955, 48599. М. Л.

3572. Хинон-гидрохинонный характер структуры активированного угля и сажи. Гартен, Уэйсс (The quinone-hydroquinone character of activated carbon and carbon black. Garten V. A., Weiss D. E.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 1, 68—95 (англ.)

Экспериментально исследована структура окисленных — так называемых H-углей (I) — и восстановленных — L-углей (II). Угли готовились из сахарозы и активировались воздухом при т-рах 400—800°. Изучена адсорбция к-т и щелочей, pH суспензий углей в воде, уд. поверхность, кривые потенциометрич. титро-

вания, способность к восстановлению $AgNO_3$, адсорбция иода и магнитные свойства углей. I восстанавливались в II электрохим. методом. Показано, что хим. свойства I и II весьма сходны с хим. свойствами хинона и гидрохинона соответственно. Полученные результаты подробно обсуждены в связи с предложенными ранее теориями, объясняющими строение и свойства углей (Шилова и Чмутова, Фрумкина и Стенберга). Предложена новая общая теория, согласно которой все свойства I объясняются его хинонной структурой, имеющей непредельный характер, а свойства II — ароматич. гидрохинонной структурой, содержащей фенольные группы. Так, хинонная структура I позволяет объяснить образование перекисных комплексов, способность I катализировать ионизацию кислорода в присутствии донора электронов, окислительные свойства I и его способность быть активным наполнителем каучука. Гидрохинонное строение II позволяет объяснить его способность к поглощению щелочи, восстановительные свойства и способность вуалировать фотографич. пластинку. Между этими двумя крайними типами находятся угли с промежуточной структурой и свойствами, соответствующими семихинонам. Эти угли встречаются чаще, и их свойства являются результатом электронного взаимодействия между сосуществующими структурами I и II. З. В.

3573. **Количественное рассмотрение электростатических эффектов при адсорбции заряженных частиц. Неттер, Оленбуш** (Quantitative Behandlung der elektrostatischen Einflüsse bei der Adsorption geladener Teilchen. Netter Hans, Ohlenbusch Hans-Dieter), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 24, 570—571 (нем.)

Рассмотрена адсорбция высокомолекулярных жирных к-т на границе между водн. и жидкой липоидной фазами. В водн. фазе растворен сильный одно-одновалентный электролит. Адсорбция жирной к-ты на границе приводит к возникновению граничного потенциала ψ_0 и к образованию диффузного двойного слоя. Предполагая непрерывное распределение зарядов и постоянную диэлектрич. проницаемость водн. фазы и принимая, что внутри водн. р-ра потенциал равен нулю и что для всей системы действительно условие электронейтральности, получено выражение для ψ_0 в функции поверхностной плотности заряда. При 37° к изотоническому р-ру NaCl применима приближенная ф-ла: $\psi_0 = -1{,}82 \cdot 10^{-15} \gamma' e$ (γ' — число анионов к-ты на 1 *см²* поверхности). Даны ур-ния адсорбции жирных к-т, соответствующие изотерме адсорбции Ленгмюра. При помощи ур-ния Гиббса получено выражение для поверхностного натяжения σ, из которого видно, что σ является функцией pH водн. фазы. Вычисленная кривая (σ, pH) находится в хорошем согласии с эксперим. данными. Т. В.

3574. **Применение солюбилизаторов при газофазной распределительной хроматографии. Пернелл, Спенсер** (Use of solubilizing agents in gas-phase partition chromatography. Purnell J. H., Spencer M. S.), Nature, 1955, **175**, № 4466, 988—989 (англ.)

Чтобы повысить эффективность разделения компонентов смеси паров CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4 на колонках из кизельгура, пропитанного водой (при элюировании азотом), не прибегая к повышению т-ры и снижению скорости элюирования, авторы добавляют к водн. фазе типол, значительно увеличивающий растворимость указанных в-в. Опыт подтверждает целесообразность этой меры. Еще бо́льшая четкость разделения на кизельгуре достигается при применении неводн. жидкой фазы — парафинового масла с добавкой стеариновой к-ты, играющей в этом случае ту же роль, что и типол в водн. фазе. Таким образом, применение в-в («солюбилизаторов»), увеличивающих р-римость разделяемых компонентов в неподвижной фазе при распределительной хроматографии, позволяет использовать более короткие колонки и сокращает продолжительность опыта. В. А.

3575. **Неподвижная фаза при хроматографии на смеси кремневой кислоты с целитом. Роль воды в процессе проявления. Кей, Трублад** (Immobile phase in chromatography on silicic acid-celite. Role of water in the mechanism of development. Kay Lois M., Trueblood Kenneth N.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 10, 1566—1572 (англ.)

Исследована зависимость сорбционных свойств кремневой к-ты (в смеси с целитом) от наличия в ней «структурной» и «свободной» воды (Киселев А. В., Коллоид. ж., 1936, **2**, 17) при хроматографии динитрофенолов с применением высокополярных р-рителей (спирты, к-ты и их тройные смеси с углеводородами). Установлено, что наблюдаемое повышение сорбционной емкости адсорбента с увеличением содержания в нем воды (образующей неподвижную фазу) вызвано образованием водородных связей с полярными молекулами. Исследование скоростей движения фронтов спиртов и к-т в колонках адсорбента указывает на сосуществование двух механизмов: чисто адсорбционного и распределения между жидкими фазами. Последний играет главную роль при повышенной влажности адсорбента. Связывание водой спиртов и к-т автор объясняет исключительно высокой способностью H_2O к образованию водородных связей. В. А.

3576. **Модифицированная техника хроматографии. Кришнамурти, Дхарешвар** (Modified technique in chromatography. Krishnamurti K. Dhareshwar B. V.), Research, 1955, **8**, № 5, S26 (англ.)

Для устранения размытия зон при хроматографии неорганич. в-в на бумаге рекомендуется перед опытом погружать бумажные полоски (длина 15 *см*, ширина 1—5 *см*) в горячий 2—4%-ный р-р агара, содержащий соответствующие аналитич. реагенты (KJ, NH_4CNS, диметилглиоксим и т. п.), и затем высушивать. Хроматографич. зоны Cu, Pb, Ag, Fe, Co и Ni на таких полосках хотя расположены теснее, но разграничены более четко, чем при обычном способе без описанной обработки бумаги. В. А.

3577. **Хроматография на древесном угле в колонке со ступенчатым изменением адсорбционной способности Порат** (Charcoal chromatography with a step-graded adsorption column. Porath J.), Arkiv kemi, 1955, **7**, № 6, 535—537 (англ.)

В развитие ранее опубликованных работ по хроматографии на обработанном «сатуратором» активном угле (РЖХим, 1954, 49789; 1955, 20895) описана ступенчатая градиентная колонка, состоящая из нескольких секций. Смешанный с цеолитом уголь в последовательных секциях колонки содержит убывающее (сверху вниз) кол-во сатуратора (стеариновая к-та). В такой колонке адсорбционная способность изменяется дискретными ступенями. В качестве иллюстрации описан хроматографич. анализ экстракта горохового корня. После проявления хроматограммы колонка разбиралась на секции, с которых смывалось в-во, и полученные р-ры исследовались с помощью хроматографии на бумаге и электрофореза. А. К.

3578. **Влияние концентрации и сорбции на миграцию катионов при электрохроматографии на бумаге. Сато, Норрис, Стрейн** (Effect of concentration and sorption upon migration of cations in paper electrochromatography. Sato Takuya R., Norris William P., Strain Harold H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 521—525 (англ.)

Исследована зависимость значений R_f для Pb^{2+} и Bi^{3+} (меченных смесью дочерних продуктов Rn — Pb^{210}, Bi^{210} и Po^{210}) от их конц-ии в пределах 0,0001—0,01 *M* при электрофорезе на длинных (до 2 *м*) бумажных полосах, пропитанных 0,1 *M* р-ром молочной к-ты. У таких сильно сорбируемых бумагой катионов R_f возрастает с их конц-ией, стремясь к определенному пределу, зависящему от общей ионной конц-ии основного пропитывающего р-ра, как это наблюдается и при обычной хроматографии (Frierson W. J., Jones J. W., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1447). Объясняется это тем, что с ростом конц-ии относительное кол-во сорбированных бумагой ионов уменьшается, а R_f становится прямо пропорциональным конц-ии свободных, несорбированных ионов. Подобной зависимости не наблюдается у щел.-зем. металлов, меченных изотопами Ca^{45}, Sr^{90} (с дочерним Y^{90}), Ba^{140} (с дочерним La^{140}) и Ra, очевидно, вследствие того, что присутствующие в бумаге относительно большие кол-ва кальция служат для щел.-зем. металлов носителем. Поэтому предварительная промывка бумаги способствует разделению компонентов. Для эффективного отделения Ra от Ba и Ba от Sr рекомендуется применять низкие конц-ии р-ров и работу вести на хорошо промытой бумаге. При этих условиях Ba не служит носителем для Ra и Sr в отличие от обычных хим. способов разделения. В. А.

3579. Новый метод обнаружения белков на бумажных электрофореграммах. Предварительное сообщение. Бон [Een nieuwe methode voor het aantonen van eiwit in papier bij de papierelectrophorese (Voorlopige mededeling). Bon W. F.], Chem. weekbl., 1954, **50**, № 8, 131—132 (голл.)

Предложен метод, с помощью которого могут быть обнаружены полосы белков при электрофорезе на бумаге, не прерывая процесса. С этой целью с влажной бумаги делаются контактные отпечатки на бромистой фотобумаге с применением ультраконтрастного проявителя. Белки обнаруживаются в виде темных пятен на белом фоне. Метод позволяет открывать белки при конц-ии 1 γ/*мм*³. Н. Ф.

3580. Кинетика ионного обмена между двумя адсорбентами. III. Системы из водородного и гидроксильного ионов. Кришнамуртхи, Десаи (Kinetics of ion exchange between two adsorbents: III. Hydrogen and hydroxyl systems. Krishnamoorthy C., Desai A. D.), Soil. Sci., 1955, **79**, № 3, 215—220 (англ.)

Кинетика обмена металлич. катионов между двумя различными ионитами («ион X» и IR-100) следует ур-нию диффузии через граничную жидкую пленку. В случае же, когда одним из обменивающихся ионов является H^+, наблюдаются заметные отклонения от подобной закономерности. Предположение, что это происходит вследствие неполноты диссоциации H-формы катионита, подтверждается анализом опытных данных: при замене в кинетич. ур-ниях полного кол-ва сорбированного H^+ на кол-во только электровалентно-связанного H^+, наблюдается удовлетворительное согласие с теорией диффузии через жидкую пленку. Подобным же образом показано, что и кинетика сорбции OH^- анионитом IR-400 следует тому же механизму, но на анионите IR-4B, отличающемся огромной прочностью связи с OH^-, наблюдается кинетика переходного типа от механизма диффузии через жидкую пленку к диффузии внутри геля. Часть II, см. РЖХим, 1955, 54791. В. А.

3581. Исследование ионообменных смол. XI. Коэффициенты активности диффундирующих ионов в сильноосновных анионитах. Готлиб, Грегор (Studies on ion exchange resins. XI. Activity coefficients of diffusible ions in a strong base anion-exchange resin. Gottlieb Melvin H., Gregor Harry P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 1639—1641 (англ.)

Исходя из концепции доннановского равновесия, по ур-нию: $\gamma_\pm^r = (m^2\gamma_\pm^2 / m_+^r \cdot m_-^r)^{1/2}$ (*m* — моляльности, *r* означает принадлежность фазе ионита) определены коэфф. активности $\gamma_\pm^r$ для KCl, HCl, CH_3COOK, CCl_3COOK, KJ, KCNS и NaOH в сильноосновном анионите дауекс-2. Методика аналогична описанной ранее (РЖХим 1953, 8313; 1955, 20903). Как и на катионитах, $\gamma_\pm^r$ приближаются к $\gamma_\pm$ при высоких конц-иях внешнего р-ра. В области низких конц-ий $\gamma_\pm^r$ резко падают. γ_{HCl}^r меньше, чем γ_{KCl}^r, возможно вследствие наличия в ионите около 3% слабоосновных групп, выделяющих при гидролизе HCl, что приводит к кажущемуся снижению γ_{HCl}^r. По этой причине HCl не укладывается в схему зависимости $\gamma_\pm^r$ от способности аммониевых групп анионита к образованию ионных пар с обменными анионами. Константы, характеризующие образование ионных пар, располагаются в той же последовательности, как и коэфф. избирательности анионита относительно ацетат-иона, равные соответственно для: OH^- 1,3, Cl^- 6,8, J^- 85, CCl_3COO^- 130 и CNS^- 136. При образовании пары $\gamma_\pm^r$ уменьшается, перекрывая обратный эффект возрастания этой величины за счет снижения конц-ии несвязанных ионов. Параллельно величинам $\gamma_\pm^r$ изменяется и содержание H_2O в ионите. Уменьшение $\gamma_\pm^r$ с разведением внешнего р-ра есть лишь результат способа изображения: в координатах ($\gamma_\pm^r / \gamma_\pm$, m^r) кривые имеют тот же характер, как и для свободного р-ра. Сообщение X РЖХим, 1955, 31372. В. А.

3582. Исследование ионообменных смол. XII. Набухание в смешанных растворителях. Грегор, Нобел, Готлиб (Studies on ion-exchange resins. XII. Swelling in mixed solvents. Gregor Harry P., Nobel Deana, Gottlieb Melvin H.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 10—13 (англ.)

В развитие ранее опубликованных исследований (РЖХим, 1954, 39336) изучено набухание дауекса-50 в NH_4^+-, $(CH_3)_4N^+$-, $(C_2H_5)_4N^+$-, $(C_4H_9)_4N^+$- и Ag-формах в водн. р-рах метанола, этанола и диоксана. Во всех случаях установлено избирательное поглощение H_2O из смешанных р-ров с возрастанием процента поглощенной H_2O при низких молярных долях ее во внешнем р-ре. Эта избирательность усиливается с уменьшением диэлектрич. проницаемости ε р-ра. Для величины относительного обогащения поглощенного р-ра водой найден ряд: $(CH_3)_4N^+ \approx (C_2H_5)_4N^+ > NH_4^+ > (C_4H_9)_4N^+$. Причиной сжатия объема набухшей смолы при переходе к менее полярным р-рителям является образование ионных пар между катионом и фиксированным анионом смолы. Это вытекает из сопоставления объема поглощенного р-рителя V_s с теоретич. кривыми Бьеррума для образования ионных пар в зависимости от ε. В ряду аммониевых оснований величина V_s уменьшается от NH_4^+ до $(C_4H_9)_4N^+$: образование ионных пар в этом случае определяется ван-дер-ваальсовыми силами. Ag^+-форма катионита набухает значительно менее, чем NH_4^+-форма. Это согласуется с данными Хеймана и О'Доннела о значительной ионной ассоциации солей Ag^+ (Heymann E., O'Donnell I. J., J. Colloid Sci., 1949,

4, 405). Сходные данные получены для набухания анионита дауекс-2. Cl^-- и CH_3COO^--формы столь же избирательно поглощают воду из смешанных р-рителей, но значительно менее, чем SO_4^{2-}-форма. С повышением процента H_2O во внешнем р-ре уд. вес влажной смолы проходит через максимум. В. А.

3583. Электрохимическое исследование ионитов. Часть 5. Нагамацу, Сэйяма, Сакаи (イオン交換體の電氣化學的研究. 第5報. 永松政俊, 清山哲郎, 坂井渡), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1953, **21**, 270—274 (япон.)

Диффузионные потенциалы $BaCl_2$, $CaCl_2$ и $AgNO_3$ соответственно в р-рах алгинатов Ba, Ca и Ag определены с помощью концентрационных ячеек, например Hg | HgCl, KCl (насыщ.) | $BaCl_2$ (C_1) | алгинат Ba | $BaCl_2$ × ×(C_2) | KCl (насыщ.), HgCl | Hg с отношением конц-ий $BaCl_2$ $C_1 : C_2 = 2 : 1$. Часть 4 см. Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan 1952, **20**, 203.

Chem. Abstrs, 1953, **47** № 22, 12061., M Tsuboi

3584. Электрохимическое исследование ионитов. Часть 6. Мембранные потенциалы смол-катионитов сульфокислотного типа и типа Na-цеолита (I). Нагамацу Сэйяма, Сакаи (イオン交換體の電氣化學的研究. 第6報. ズルフオン酸系陽イオン交換樹脂の膜電位 (I). 永松政俊, 清山哲郎, 井渡), 電氣化學, Дэнки кагаку. J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 3, 117—121 (япон.; резюме англ.)

Измерены диффузионные потенциалы (E) с мембранами (Мб), изготовленными из катионитов сульфокислотного типа или Na — цеолита (60% вес.) и полистирольного пластика (40%), в качестве связующего, по схеме: Hg|HgCl, KCl насыщ. | MCl (C_1) | M-Мб|MCl (C_2) | KCl насыщ. HgCl|Hg. Конц-ии электролита C_1 и C_2 (хлориды Ba, Ca, Cd, N а или HCl) изменялись в пределах 0,001—0,1 н. Цеолитовая Мб исследована только в р-ре NaCl. Найдено, что, кроме H-формы сульфоновых и Na-формы цеолитовой Мб, во всех остальных случаях постоянное значение E устанавливалось в течение 1 часа. Линейной зависимости E от $\lg(C_1/C_2)$ не наблюдалось. Значение E зависит от толщины Мб и от числа обменных групп на единице поверхности Мб.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13489; J. Nakagawa.

3585. Электрохимическое исследование ионитов. Часть 7. Мембранный потенциал смол-катионитов сульфокислотного типа (II). Часть 8. Электропроводность и ионная концентрация в мембранах. Нагамацу Сэйяма, Сакаи (イオン交換體の電氣化學的研究. 第7報. スルフオン酸系陽イオン交換樹脂の膜電位 (II). 第8報. ズルフオン酸系陽イオン交換樹脂膜の電導度及び膜内のイオン濃度. 永松政俊, 清山哲郎, 坂井渡), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 6, 292—296; № 7, 362—366 (япон.; резюме англ.)

Часть 7. С помощью указанной в части 6 концентрационной цепи исследован диффузионный потенциал E описанных там же мембран (Мб) при отношении $C_1 / C_2 = 2 / 1$, M = Ba, Ca, Cd, K, Na, H. С помощью нернстовского ур-ния для E определены числа переноса U_M и U_{Cl}. Так же, как в случае Мб из альгинатов (см. реф. 3583) линейной зависимости между $1 / U_{Cl}$ и $1 / C = (1 / C_1 + 1 / C_2) / 2$ не наблюдается. В разбавленных р-рах измеренные значения E больше, нежели ожидаемые по ур-нию Нернста.

Часть 8. Мб, изготовленные из катионитов с полистиролом в качестве связующего в-ва, исследованы в отношении их электропроводности (между ртутными электродами) и величины средних коэфф. активности ионов в Мб, вычисленных по измеренным конц-иям пропитывающего р-ра. Найдено, что Мб в состоянии доннановского равновесия с внешним р-ром низкой конц-ии, обладают большей уд. электропроводностью $\varkappa$, нежели внешний р-р; так как $\varkappa$ Мб растет с конц-ией медленнее, чем $\varkappa$ внешнего р-ра, то при больших конц-иях наблюдается обратное соотношение. Подвижность ионов в Мб значительно меньше, чем в свободном р-ре. Прочность связи катионов с отрицательными радикалами катионита убывает в последовательности: $Ba^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > H^+$. Средний коэфф. активности ионов в Мб возрастает с повышением конц-ии внешнего р-ра. В. А.

3586 Д. Исследования по сорбции. Эберт (Studien über Sorption. Ebert Klaus Heinrich. Phil. Diss., Wien, 1953), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 4, 11 (нем.)

См. также: Адсорбция 4235 4437; 5894—5896. Поверхн. натяжение 3301. Хроматография, ионный обмен 3468, 3663; 4100—4108, 4190, 4226, 4236, 4245, 4295, 4296; 1641Бх. Электрофорез 3508, 4227, 4242, 4243; 996—999Бх, 1059Бх, 1060Бх, 1157Бх, 1307Бх, 1499Бх, 1501Бх, 1643Бх, 1646Бх, 1716Бх, 1977Бх. Тонкие пленки, монослои 3161, 3271. Др. вопр. 4145

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

3587. Структурные изменения в некоторых растворах, обладающих структурной вязкостью. Накагаки, Саката (Structural change in some solutions having structural viscosity. Nakagaki Masayuki, Sakata Shigeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 8, 548—551 (англ.)

Реологические свойства золей (З) пятиокиси ванадия и сульфосалицилата ртути изучены при помощи вискозиметра Оствальда с переменным уровнем в приемной камере. Изучение влияния механич. воздействий на свойства этих З проводилось путем встряхивания пробирок и ультразвукового облучения образцов. Одновременно производилось электронномикроскопич. изучение структуры З. Установлено, что оба З при малых напряжениях сдвига обладают структурной вязкостью; при увеличении давления З приобретают свойства ньютоновских жидкостей. Найдена линейная зависимость между относительной вязкостью З и скоростью течения. Ньютоновская вязкость η_N и предельное напряжение сдвига P_0 З линейно зависят от конц-ии последних. Механич. встряхивание и облучение ультразвуком приводит к снижению η_N и P_0. Как показывает электронномикроскопич. изучение, при этом наблюдается разрушение структурной сетки в З. При отдыхе одновременно восстанавливается структура и реологич. свойства З. Изучение реологич. свойств затруднялось скольжением исследованных систем по стенкам капилляра. С. В.

3588. Упруговязкие свойства водных гелей мыл. Пилпел (The viscoelastic properties of aqueous soap gels. Pilpel N.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 12, 1369—1378 (англ.)

Изучены механич. свойства водн. гелей мыл при помощи вискозиметра Оствальда и реогониометра Вейсенберга — Робертса (Roberts, 2-nd Int. Congr. Rheology (Butterworths, London, 1954), 1953, 91). Оценка упругих свойств гелей производилась путем измерений распределения давления в жидкости, деформируемой с постоян-

ной скоростью $\leqslant 20$ сек.$^{-1}$ в зазоре между пластинками реогониометра. Для характеристики упруговязких свойств исследуемых систем использованы: относительная вязкость η_{rel}, время релаксации τ, обратимая деформация C и отчасти модуль упругости γ. Установлено, что η_{rel} и γ возрастают с увеличением конц-ии мыла, уменьшаются при добавлении небольших кол-в спиртов с числом атомов С в молекуле менее 16 и почти не изменяются при добавлении небольших кол-в многоатомных мыл или спиртов. C и τ мало зависят от конц-ии мыла, но сильно изменяются в зависимости от длины цепей радикалов мыла, а также при добавлении небольших кол-в многоатомных в-в. Такие же явления наблюдались в неводн. гелях полимеров. Очевидно, в обоих случаях образование геля происходит вследствие переплетения длинных шнурообразных мицелл мыл или полимеров. Конц-ия электролитов (Э), при которой имеет место наибольшее гелеобразование мыл, зависит только от валентности анионов. Она не зависит от вида мыла, его конц-ии в определенных пределах и одинакова для всех Э с анионами одинаковой валентности. Молярные конц-ии Э с одно-, двух- и трехвалентными анионами, вызывающие наибольшее гелеобразование, относятся как 1,4 : 1,0 : 0,9. В. С.

3589. Влияние условий осаждения на текучесть коллоидных суспензий силикагеля. Сирианни, Пуддингтон (The effect of precipitation conditions on the flow properties of silica dispersions. Sirianni A. F., Puddington I. E.), Canad J. Chem., 1955, 33, № 2, 391—395 (англ.)

Суспензии (С) силикагеля (I) в углеводородах готовились ступенчатой заменой р-рителя (промежуточный р-ритель—ацетон) или переводом I в аэрогель и диспергированием последнего в углеводородах. На реологич. свойства получаемых С оказывает существенное влияние pH среды, в которой получался I. Изучение зависимости текучести С от pH среды при образовании I проведено в диапазоне pH 1,0—8,6. Для определения вязкостных свойств использован капиллярный вискозиметр. С продавливалась через капилляр сжатым N_2. Из результатов измерений получены кривые зависимости эффективной вязкости от скорости деформации; кроме того, вычислены бингамовское предельное напряжение сдвига $\tau_{пр}$ и остаточная вязкость $\eta_{ост}$. Установлено, что $\tau_{пр}$ имеет наибольшую величину (порядка 10^4 дн/см^2 для 5%-ных С) при pH 5. Уменьшение и увеличение pH приводит к резкому падению $\tau_{пр}\cdot\eta_{ост}$ зависит от pH значительно слабее. Скорость осаждения С также зависит от pH, однако максимум скорости соответствует pH 8. Спец. опытами показано, что изменение реологич. свойств С связано не с формой первичных частиц I, а с изменением их поверхностных свойств. В. С.

3590. Вязкостные свойства углеводородных смазок. Синицын В. В., Виноградов Г. В., Коллоид. ж., 1955, 17, № 3, 255—260

Вязкостные свойства углеводородных смазок (УВС) изучались методами капиллярной вискозиметрии. Основной объект изучения — маловязкое масло МВП, загущенное 24% церезина (смазка ГОИ-54). Установлено, что УВС в сильной степени проявляют эффект пристенного скольжения, поэтому обработка результатов измерений проводилась описанным ранее способом (РЖХим, 1955, 37019) с использованием ур-ния $D_{эфф} = D_{об} + \sigma R^{-1}$, где $D_{эфф}$ и $D_{об}$ — эффективные и объемные скорости деформации, σ — скорость пристенного скольжения и R — радиус капилляра. На основании проведенных опытов сделан вывод, что деформация течения развивается при малых напряжениях сдвига только в отграниченном от объема пристенном слое с последующим распространением сдвига в объеме смазки. Реологич. свойства пристенного слоя характеризуются увеличенной вязкостно-температурной зависимостью и уменьшением аномалии вязкости по сравнению со свойствами системы в объеме. Поэтому пристенный эффект ухудшает суммарную вязкостно-температурную и вязкостно-скоростную характеристику смазок. Установлено, что для систем, обнаруживающих пристенный эффект, зависимость вязкости от т-ры имеет минимум при некоторых средних скоростях деформации. Отмечается сходство реологич. свойств мыльных и углеводородных смазок. В. С.

3591. Скорость коагуляции как мера устойчивости золей иодистого серебра. Реринк, Овербек (The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. Reerink H., Overbeek J. Th. G.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 74—84 (англ.)

Если в золе действует сила отталкивания между частицами, то из всех столкновений к слипанию двух частиц ведет лишь $1/W$-я часть; величина W может служить показателем устойчивости. W можно рассчитать, сравнивая кинетику быстрой и медленной коагуляции. Пользуясь теорией Фервея и Овербека, авторы рассматривают взаимодействие двух шарообразных частиц в монодисперсном золе. В этом случае в первом приближении должны соблюдаться соотношения: $W = k_1 \exp V_m$ (1) и $\lg W = -k_2 \lg c_e + k_3$ (2), где k_1, k_2, k_3 — постоянные; V_m — энергетич. барьер при сближении частиц; c_e — конц-ия противоиона в золе. Для водн. золей при 25° $d \lg W / d \lg c_e = -2{,}15\cdot 10^7 \, a\gamma^2/v^2$ (3), где $\gamma = (e^{z/2}-1)(e^{z/2}+1)$, $z = ve\psi_\delta/kT$, a — радиус частиц, v — валентность противоиона, ψ_δ — потенциал диффузной части двойного слоя (потенциал Штерна). Для проверки теории измерена по нарастанию мутности E скорость коагуляции ряда золей AgJ с частицами 200—2000 А в присутствии различных электролитов. $1/W$ пропорционально $(dE/dt)/(c_s^2 d)$, где t — время, c_s — конц-ия золя и d — длина пути луча в золе. Коэфф. пропорциональности определяется по скорости быстрой коагуляции, когда $W=1$. Показано, что в широком интервале значений W (1—10^4) соблюдается линейная зависимость (2) и $k_2 = 2$—14, но требуемая ур-нием (3) пропорциональность между $d \lg W / d \lg c_e$ и a не подтверждается опытом, особенно при коагуляции одновалентным электролитом. Авторы считают, что расхождение можно объяснить несферич. формой частиц или несовершенством общей теории взаимодействия двойных слоев. Рассчитанные по (3) значения ψ_δ того же порядка (10—100 *мв*), что и получаемые другими методами, но для более грубодисперсных золей полученные значения ψ_δ явно занижены. Расчет постоянной взаимодействия Ван-дер-Ваальса A по W и ψ_δ дает величину порядка 10^{-12} *эрг*, в удовлетворительном согласии с теорией. И. С.

3592. Коагуляция несферических частиц. Бут (The coagulation of non-spherical particles. Booth F.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 104—112 (англ.)

При распространении классич. теории Смолуховского на коагуляцию несферич. частиц математич. анализ усложняется вследствие того, что 1) граничные условия диффузионной задачи теряют сферич. симметрию, 2) коэфф. диффузии частицы зависит от ее ориентации и 3) вращательное броуновское движение непрерывно меняет ориентацию частиц. Точное решение может быть получено лишь для случая взаимной коагуляции больших и малых частиц, когда можно пренебречь броуновским движением больших частиц. Коагуляция

большого сфероида — эллипсоида вращения — с малыми шариками идет быстрее, чем шарообразной большой частицы. Если отношение осей эллипсоида равно p, а его объем равен объему шара с радиусом R_0, то по кол-ву коагулирующих при столкновении с ним малых частиц эллипсоид эквивалентен шару с радиусом R_e, большим, чем R_0: $R_e / R_0 \to p^{2/3} / \ln 2p$, $p \gg 1$. Рассматривается влияние ван-дер-ваальсовых и электростатич. сил на кинетику коагуляции. И. С.

3593. **Устойчивость и электрофоретическое осаждение суспензий в неводных средах.** Кулманс, Овербек (Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media. Koelmans H., Overbeek J. Th. G.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 52—63 (англ.)

Рассматривая взаимодействие частиц суспензии (СП) в органич. неполярном р-рителе, исходя из закона Кулона для отталкивания и ур-ния Лондона—Гамакера (Hamaker, Physica, 1937, 4, 1058) для притяжения, авторы делают вывод о том, что электрич. заряд даже при небольших значениях ζ-потенциала может стабилизировать СП из крупных, с радиусом $r > 1\ \mu$, частиц. Мелкие ($r < 10^{-6}$ *см*) частицы не должны стабилизироваться зарядом из-за малости сил отталкивания. Стабилизация СП неионогенными в-вами за счет стерич. препятствий при адсорбции молекул с длинными цепями, напротив, возможна лишь для весьма малых частиц, r которых близок к длине цепи стабилизатора. Экспериментально изучена устойчивость грубых, с $r \approx 1\mu$, СП Fe_2O_3, Al_2O_3, HgS, $BaSO_4$, $CaCO_3$, SiO_2 (кварца), TiO_2 (рутила), С (графита) и Se в ксилоле. Неионогенными стабилизаторами в ксилоле являются олеиновая и бензойная к-ты и насыщ. жирные к-ты C_6—C_{18}. Эти к-ты не увеличивают электропроводности ксилола. Неионогенные стабилизаторы лишь немного повышают устойчивость СП — время оседания возрастает с 1 мин. до нескольких минут или 1 часа. Хорошо стабилизируется к-тами только СП Fe_2O_3 и Al_2O_3 за счет образования мыл. Стабилизирующая способность жирных к-т C_6—C_{18} растет с ростом длины цепи. С ростом адсорбированного кол-ва к-ты устойчивость проходит через максимум, а затем уменьшается из-за адсорбции второго слоя к-ты. Ионные стабилизаторы: олеат Cu, аэрозоль ОТ (диоктилсульфосукционат Na), триизоамиламмонийпикрат, диизопропилсалицилат Ca, спан 80 (моноолеат сорбитана) и спан 40 (монопальмитат сорбитана) — полностью стабилизируют СП. Крит. значение ζ-потенциала исследованных СП, как показывают электрофоретич. измерения, ~30 *мв.* Изучено электрофоретич. осаждение СП $MgCO_3$ в метаноле в присутствии KJ и SiO_2 в ацетоне в присутствии LiCl. Показано, что крит. время t^*, по прошествии которого образуется твердый осадок на электроде, зависит от силы тока I, напряжения V и уд. электропроводности k так, что $t^* = pI^2 = qV^{-2}k^{-2}$, где p и q — постоянные. Эта зависимость подтверждает флоккуляционную теорию электроосаждения. Под влиянием электрич. поля частицы скапливаются у электрода. Вследствие идущего в системе электролиза вблизи электрода растет конц-ия электролита. По прошествии крит. времени t^* конц-ия электролита достигает величины, достаточной для флоккуляции СП и происходит отложение осадка частиц на электроде. И. С.

3594. **Влияние ортокинетической коагуляции на разрушение грубодисперсных суспензий.** Серегин А. В., Фигуровский Н. А., Коллоид. ж., 1955, 17, № 3, 247—254

Описан видоизмененный и дополненный авторами метод Туорилы (Tuorila, Koll. Beihefte, 1926, 22, 191; 1927, 24, 122) для определения степени быстрой ортокинетич. коагуляции суспензий (С). Полидисперсная С условно рассматривается как бидисперсная система, в которой из седиментационных кривых до и после коагуляции С аналитически определяются приведенные радиусы крупных R и мелких r частиц, а также их массы. Величина аттракционного объема крупных частиц вычисляется по ф-ле: $B = 1965\ KMr\,(2 + S - 2S^2 - S^3)$, где M — масса твердой фазы в 1 *см*³ С; $S = R/r$; K — коэфф., значение которого возрастает с повышением кол-ва введенной соли до некоторой постоянной величины при конц-ии электролита, вызывающей максим. коагуляцию С. Значения K для трех С стекла разной дисперсности и с различными соотношениями масс и размеров частиц мелкой и крупной фракций оказались близкими. При проверке метода получена сходимость расчетных и эксперим. данных. Показана также возможность использования этого метода для оценки интенсивности медленной ортокинетич. коагуляции С. Л. К.

3595. **Исследование коллоидной сульфосалициловой кислоты. Часть I. Комплексообразование с трехвалентным железом.** Сингх, Пракаш (Untersuchungen über kolloidale Sulfosalicylsäure. Teil I: Komplexbildung mit dreiwertigem Eisen. Singh Rajendra Sen, Prakash Satya), Kolloid-Z., 1955, 142, № 1, 24—27 (нем.)

Изучена при 32° электропроводность ϰ смесей колл. р-ров ртутьсульфосалициловой (I) (РЖХим, 1954, 33968) и сульфосалициловой (II) к-т в воде с водн. р-рами $FeCl_3$ (III) или $Fe_2(SO_4)_3$, (IV), взятых в переменных соотношениях при различных исходных конц-иях (от $M/17$ до $M/30$). При всех разбавлениях ход кривых ϰ — содержание соли Fe более или менее резко изменяется при молярных отношениях I : III, I : IV и II : III, равных 1 : 1, что свидетельствует об образовании комплексов с указанным соотношением компонентов. Изученные к-ты являются двуосновными (H_2X), и р-цию комплексообразования авторы изображают ур-нием: $H_2X + FeCl_3 \to (FeX)^+ + Cl^- + 2HCl$. В системе I — III в отличие от других систем наблюдается еще одна точка перелома на кривой ϰ при соотношении I : III, близком к 5 : 1,8. Это объясняется специфич. р-цией I с образующимися по вышеприведенному ур-нию ионами Cl^- (1 молекула I связывает 1 ион Cl^-), по завершении которой ϰ возрастает более быстро. Б. Т.

3596. **Осаждение сульфата бария из водных растворов.** Коббетт, Френч (The precipitation of barium sulphate from aqueous solutions. Cobbett W. G., French C. M.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 113—119 (англ.)

Кондуктометрическим методом изучена скорость осаждения $BaSO_4$. К ~0,001 н. Ba^{2+} при 25° при непрерывном перемешивании прибавляли ~0,01 н. SO_4^{2-} и по изменению сопротивления р-ра R со временем t исследовали кинетику образования осадка. Вначале после сливания р-ров R быстро растет, а затем через 50—200 мин. достигает равновесного значения. В течение большей части процесса осаждения соблюдается зависимость $\ln R = at^b + c$, где a, b и c — постоянные, $b \approx 0,67$. По зависимости $R(t)$ построены кривые скорости убывания конц-ии ионов Ba^{2+} — $(\Delta n / \Delta t)$ в функции остаточной конц-ии B^{2+} в р-ре n_t. Эти кривые проходят через максимум, а затем через две точки перегиба. Первый перегиб соответствует моменту прекращения образования зародышей. Далее следует линейная часть кривой — осаждение $BaSO_4$ на зародышах по р-ции первого порядка. После второго перегиба кинетика осаждения следует формально ур-нию р-ции третьего порядка. Максимум $-(\Delta n / \Delta t)$ тем выше и достигается тем раньше, чем выше начальная конц-ия Ba^{2+}, чем больше ионная сила р-ра (добавка NaCl) и

чем больше отношение $[Ba^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ отличается от единицы. При $[Ba^{2+}]:[SO_4^{2-}] \approx 1$ осаждение $BaSO_4$ начинается, когда произведение молярных конц-ий $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ достигает $1{,}59 \cdot 10^{-8}$, а образование зародышей — при произведении конц-ий $1{,}02 \cdot 10^{-8}$, т. е. значительно большем, чем произведение растворимости $BaSO_4$ ($0{,}962 \cdot 10^{-10}$). Добавление желатины замедляет образование осадка $BaSO_4$. И. С.

3597. Системы: мыло + вода + амфифильное вещество. Хайд, Лангбридж, Лоренс (Soap + water + amphiphile systems. Hyde A. J., Langbridge D. M., Lawrence A. S. C.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 239—258 (англ.

Систематически изучена растворимость органич. в-в, содержащих полярные группы COOH, OH, NH_2, в р-рах карбоксильных, акилсульфатных и катионных мыл. Тройные системы мыло + вода + амфифильное в-во сходны при всех перестановках полярных групп в молекулах мыла и добавляемого в-ва. Имеются лишь колич. различия, которые и можно было ожидать из-за разницы в растворимостях. Из более конц. р-ров мыл выделяются смектические жидкокристаллич. фазы; исследователи, ранее изучавшие подобные системы, ошибочно считали, что при этом наступает насыщение р-ра мыла амфифильным в-вом. В действительности растворяется еще примерно вдвое большее кол-во последнего; объем жидкокристаллич. фазы увеличивается, достигает максимума, и при дальнейшем прибавлении амфифильного в-ва жидкие кристаллы растворяются. Наконец, при добавлении 3—4 молекул в-ва на 1 молекулу мыла, система расслаивается на 2 жидких слоя. Фазовое равновесие в р-рах типола (алкилсульфат Na с разветвленной углеводородной цепью) с добавками различных амфифильных в-в изучено с помощью измерений электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления. Изучено влияние полярных групп и размера и формы неполярных частей молекулы. Смектическую фазу можно считать трехкомпонентным жидкокристаллич. аналогом твердого р-ра. Так называемые «кислые мыла» не отличаются от тройных систем, в которых амфифильным в-вом является спирт или амин. И. С.

3598. Свойства абиетата натрия из американской канифоли по опытам учеников Мак-Бейна (1923—1926). Мак-Бейн [Properties of sodium abietate from american colophony. From experiments of J. W. McBain's students (1923—1926). McBain M. E. L.], J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 219—222 (англ.)

Водные р-ры абиетата Na (**I**) при охлаждении расслаиваются на два слоя — изотропный и анизотропный, а при повышенной т-ре гомогенны и изотропны. При конц-ии **I** 1,0; 0,5; 0,25; 0,20 и 0,15 н. т-ра расслоения равна соответственно 89, 61, 45, 41 и 35°; 0,1 н. р-р гомогенен при комнатной т-ре. При 90° эквивалентная электропроводность λ 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 и 0,05 н. р-ров **I** равна соответственно 81,21; 113,0; 168,7; 189,7 и 212,9. При этой же т-ре осмотический коэфф. g (определенный по точке росы) для 1,0; 0,75 и 0,50 н. **I** равен 0,44; 0,45; 0,55. Большая величина λ при малом g показывает, что **I** является колл. электролитом. И. С.

3599. Поверхностная и межфазная вязкость растворов мыл. Блейки, Лоренс (The surface and interfacial viscosity of soap solutions. Blakey B. C., Lawrence A. S. C.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 268—276 (англ.)

Методом колеблющегося диска (Wilson, Ries, Colloid Sympos. Monograph., 1923, **1**, 145) измерена поверхностная вязкость η_s р-ров мыл на поверхности р-р / воздух и р-р / толуол. Необходимые для таких измерений особо чистые препараты мыл, не содержащие поверхностноактивных примесей, получены фракционированием с помощью пенообразования: через р-ры мыл в вертикальной трубке продувают воздух, и все примеси удаляются с пеной. Показано, что тщательно очищенные алкилсульфаты Na и катионные мыла (алкилтриметиламмонийбромиды) не обладают заметной η_s на поверхности р-р / воздух. Мыла жирных к-т от C_{14} и выше содержат, вследствие гидролиза, примесь свободной к-ты и в нейтр. р-рах обладают η_s. При pH > 10—11, когда гидролиз подавлен, η_s отсутствует. В трехкомпонентных системах вода + мыло + нормальный спирт обнаруживается большая η_s, если углеводородные цепи мыла и спирта имеют не менее 14 атомов C. Поверхностный слой ведет себя как неньютоновская жидкость: измеряемая η_s зависит от скорости сдвига. η_s растет с увеличением конц-ии мыла, достигает максимума при конц-ии, несколько меньшей, чем крит. конц-ия мицеллобразования ($c_{кр}$), а затем резко падает, так как спирт переходит из поверхностного слоя в массу жидкости, солюбилизируясь мицеллами мыла. Высокая η_s является чрезвычайно чувствительным показателем примеси амфифильных в-в в р-ре мыла при конц-ии $< c_{кр}$. На поверхности раздела р-ров мыл с толуолом, а также с р-рами алифатич. спиртов в толуоле не обнаружено η_s. Лишь р-ры мыл тяжелых металлов (Zn и Cu) обладают большой η_s на границе с толуолом. В этом случае образуются полимолекулярные адсорбционные слои на поверхности раздела. Межфазная вязкость не играет роли в стабилизации эмульсий типа М/В. Для алкилсульфатов и спиртов от C_{12} до C_{18} найдено соответствие между η_s на поверхности раздела р-р — воздух и устойчивостью стабилизированных этими смесями эмульсий: наибольшая η_s и устойчивость наблюдается при равенстве длин цепей спирта и мыла. В дискуссии Блоккер привел ряд примеров получения стабильных эмульсий типа В/М и М/В при ничтожно малых η_s. По сообщению Дархама и Кэмпа водн. р-ры, содержащие 0,04% додецилсульфата Na и 2% додеканола, обладают высоким η_s, но дают неустойчивую пену, а в р-рах этих же в-в конц-ией $> c_{кр}$ $\eta_s \approx 0$, а пена устойчива. И. С.

3600. Взаимодействие белков с фторкислотами. Альбумин бычьей сыворотки — перфтороктановая кислота. Клевенс, Элленбоген (Protein-fluoroacid interaction. Bovine serum albumin — perfluorooctanoic acid. Klevens H. B., Ellenbogen E.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 277—288 (англ.)

Перфторкислоты являются весьма эффективными осадителями белков и полипептидов. Для осаждения бычьего сывороточного альбумина из 1%-ного р-ра при pH 4 и ионной силе 0,1 на 1 молекулу альбумина (**I**) требуется 5000 молекул трихлоруксусной к-ты, 2000 — перфторуксусной, 500 — перфтормасляной, 150 — перфторгексановой, 20 — перфтороктановой к-ты (**II**) и 8—10— перфтордекановой к-ты. Авторы изучили взаимодействие **I** и **II** методами равновесного диализа и ультрацентрифугирования. Молярное отношение (МО) — кол-во молекул **II**, связываемых одной молекулой **I**, не зависит от pH при МО ⩽ 28—29. При МО > 28—29 связывание сильнее при pH выше изоэлектрич. точки (ИТ). Кривая зависимости МО от равновесной конц-ии свободной **I** c_f напоминает изотерму адсорбции и описывается ур-нием $[(МО)/c_f] - (n/K) = (МО)/K$, где n — число мест в молекуле **I**, по которым осуществляется взаимодействие, и K — константа диссоциации для р-ции взаимодействия, равная $3{,}1 \cdot 10^{-3}$. n обратимо меняется с конц-ией; для 0,5; 1; 2 и 4%-

ного р-ра *n* равно соответственно 150, 85, 60 и 45. При уменьшении т-ры от 37 до 4° связывание II несколько растет. При МО $\leqslant$ 28—29 связывание не зависит от ионной силы р-ра, а при МО $>$ 28—29 растет с ионной силой. Измерение константы седиментации показывает, что в р-ре I в присутствии II образуются агрегаты: димеры, тримеры и т. д. вплоть до октамеров. Группы F — C — F служат мостиками между молекулами белка. В молекуле I имеется 27—28 мест, по которым взаимодействие особенно сильно. При pH $<$ ИТ образуются крупные, быстро осаждающиеся агрегаты. При pH $>$ ИТ в р-ре могут находиться даже октамеры с мол. весом порядка 600 000. И. С.

3601. Теплота смачивания и связанная вода. Думанский А. В., Некряч Е. Ф., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 168—170

Предложен новый способ проверки ранее установленной пропорциональности между теплотой смачивания *q* сухого гидрофильного в-ва водой и кол-вом связываемой воды. Показано, что средние дифференциальные *q* для большого числа природных гидрофильных в-в близки к 80 *кал* на 1 *г* воды, что указывает, повидимому, на общий характер механизма связывания воды различными в-вами. З. В.

3602. Исследование гидрофильных свойств дисперсных систем методом насыщения их водой в неполярном углеводороде. Войцеховский Р. В., Демченко П. А., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 261—263

Изучено поглощение гидрофильными в-вами (крахмал, вата, агар, стеарат и пальмитат Na) воды (I) из насыщенной ею неполярной жидкости (НЖ) — ксилола, толуола или бензола. В эксикатор наливались I (нижний слой) и НЖ. Образцы помещались в НЖ так, чтобы контакт их с I исключался. НЖ непрерывно размешивалась мешалкой, введенной через отверстие в крышке эксикатора. Часть опытов проведена в специально сконструированном приборе. Опыты длились до 30 суток. Кол-во поглощенной I определялось методом Дина и Старка. При изучении в-в, имеющих доступные для смачивания гидрофильные группы, насыщение достигается легко и получаются величины, близкие к рассчитанным по ур-нию Думанского из значений теплот смачивания (Думанский А. В. и др., Коллоид. ж., 1947, **9**, 355), а также к найденным по индикаторному методу. В отличие от других исследованных в-в для ваты полного насыщения водой не достигалось даже за 30 суток, что, по мнению авторов, объясняется неравноценностью гидрофильных групп в целлюлозе. Б. Т.

3603. Влияние диэлектрических свойств на структуру гелей. Бузаг, Сёньи (A dielektromos sajátságok befolyása a gélszerkezet kialakulására. Buzágh Aladár, Szönyi Jolán K.), Megyar kém. folyóirat, 1953, 59, № 11, 345—347 (венг.)

В опытах по коагуляции коллагена при действии неэлектролитов (НЭ) найдена связь между эффективностью флоккулирующего действия НЭ и его диэлектрич. проницаемостью ε. Эффективны лишь НЭ с $\varepsilon < 35$. Гели коллагена с волокнистой структурой образуются при тем меньшей конц-ии НЭ, чем ниже его ε, но при $\varepsilon < 20$ структура геля не зависит от ε. Н. Ф.

3604. О времени застывания при обратимом переходе золь—гель. Кацураи, Иноуе (Bemerking über die Erstarrungszeit der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung. Katsurai Tominosuke, Inouye Katsuya), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 162—163 (нем.)

При охлаждении 0,3—0,4%-ного золя агара получается гель, не вытекающий при перевертывании пробирки. При встряхивании гель переходит в золь. Последний может быть переведен в гель двумя методами: а) нагреванием и последующим охлаждением и в) выдерживанием при комнатной т-ре. Время гелеобразования в первом случае T_a в десятки раз меньше, чем во втором T_b. Для золей желатины T_a в 2—3 раза меньше, чем T_b; такое же соотношение обнаружено для золей кремнекислоты. И. С.

3605. Значение факторов формы и их применение в дисперсионном анализе. Робинс (The significance and application of shape factors in particle size analysis. Robins W. H. M.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, suppl. № 3, S82—S85 (англ.)

Измерив при помощи предложенного автором метода [Nature, (London), 1952, **170**, 583] толщину мелких частиц под микроскопом, а также размеры изображений частиц, можно вычислить поверхностный и объемный факторы формы (ФФ) частиц. Выведены ф-лы для отношения диаметра изображения частиц к их стоксовскому диаметру в функции этих ФФ. Исследование частиц каменноугольной пыли обнаружило значительные колебания в величине ФФ у различных частиц; это, повидимому, относится и к другим пылям. При сопоставлении результатов, полученных различными методами дисперсионного анализа с помощью ФФ, следует учитывать непостоянство последних. Описан метод применения ФФ при сравнении размеров частиц, найденных путем микроскопии и седиментационного анализа. Этот метод сопоставлен с обычно применяемым способом, использующим средние значения ФФ. Получаются расхождения, объясняющие некоторые упомянутые в литературе затруднения при сравнении различных методов дисперсионного анализа. В порошках, проходящих через самые частые сита, частицы максим. размера обладают ФФ, отличными от ФФ более мелких частиц. Н. Ф.

3606. Эмульсии. Контроль размера капель и непрерывности фазы в прозрачных дисперсиях масло — вода, стабилизированных мылом и спиртом. Боукотт, Шульман (Emulsions. Control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol. Bowcott J. E., Schulman J. H.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 4, 283—288 (англ.); Diskuss. 289—290 (нем.)

Дан краткий обзор прежних работ Шульмана с сотрудниками по строению солюбилизированных щел. мылами масел, превращающихся в прозрачные системы в присутствии определенных кол-в алифатич. спиртов. Приведены новые эксперим. данные о составе непрерывной фазы и защитных монослоев, полученные из фазовых диаграмм, дающих зависимость между молярным отношением спирта к мылу, требующимся для образования прозрачных эмульсий из бензола, и молярным отношением бензола к мылу. На примере эмульсии воды в бензоле, содержащей гексанол и олеиновую к-ту, показано, что измеренная скорость седиментации капель в ультрацентрифуге удовлетворительно совпадает с вычисленной из физ. свойств системы. В дискуссии затронут ряд вопросов, касающихся главным образом проблемы двух поверхностных натяжений в случае межфазных монослоев. Л. К.

3607. Поведение пузырьков воздуха в водных растворах. Хелсби, Тьюсон (Behaviour of air bubbles in aqueous solutions. Helsby F. W., Tuson K. R.), Research, 1955, **8**, № 7, 270—275 (англ.)

Изучено образование пузырьков при вдувании воздуха в жидкость. Форма и размер получающихся пузырьков зависят от скорости воздуха, диаметра сопла и вязкости жидкости. При больших скоростях подачи воздуха получаются пузырьки весьма сложной формы. Приведены фотографии. И. С.

3608. Влияние дефицита влажности на процессы коагуляции и слияния жидких капель. Прохоров (The effects of humidity deficit on coagulation processes

and the coalescence of liquid drops. Prokhorov P. S.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 41—51 (англ.)

Краткое изложение ранее опубликованных работ (Докл. АН СССР, 1946, **54**, № 6; 1951, **81**, № 4; Коллоид. ж., 1948, **10**, № 2; 1952, **14**, № 1). Н. Ф.

3609. Электрические свойства грубодисперсных аэрозолей. Ю т ц и (Beitrag zur Kenntnis der elektrischen Eigenschaften grobkolloider Aerosole. J u t z i W e r n e r), Staub, 1954, № 36, 165—212 (нем.)

Рассмотрен вопрос о происхождении зарядов частиц аэрозолей (А), получаемых различными методами. Дан обзор методов измерения величины и знака зарядов частиц А и описан новый вариант известного метода Уэллса и Герке. Приведены результаты изучения электрич. свойств А этим методом. В А, полученном распылением кварцевой пыли, около 95% частиц с радиусом $r = 0,3—3,0$ μ заряжены биполярно и почти симметрично. Величина заряда пропорциональна поверхности частиц, причем на 1 $см^2$ поверхности приходится в среднем $1 \cdot 10^8$ элементарных зарядов. В А, полученном распылением анатазовой пыли ($r = 0,3—1,4$ μ), установлено преобладание положительно заряженных частиц независимо от их размеров. В туманах гексадекана, полученных механич. распылением ($r = 0,2—2,0$ μ), в начальной стадии жизни частицы обладают в среднем единичным элементарным зарядом; заряжено лишь 6,3% частиц, причем биполярно и симметрично. Р-ция между сухими HCl и NH_3 приводит к незаряженному дыму NH_4Cl ($r = 0,2—1$ μ), но при старении он заряжается биполярно и симметрично и в стационарном состоянии 78% частиц заряжено, причем они несут по одному элементарному заряду. Во всех опытах А получались в сухом нормально ионизованном воздухе. Л. Р.

3610. Электрические заряды частиц в содержащем газовые ионы электрическом поле. П о т е н ь е (La charge électrique des particules dans les champs électriques ionisés. P a u t h e n i e r), Técnica, 1955, **29**, № 248, 227—237 (франц.)

Изложена теория зарядки аэрозольных частиц газовыми ионами в электрич. поле, в значительной части уже опубликованная автором ранее (C. r. Acad. sci., 1934, **199**, 189, 1193), и применение ее к электрофильтрам. Н. Ф.

3611. Захват ионов поляризованными каплями. М ю л л е р - Х и л л е б р а н д (The ion capture on polarised drops. M ü l l e r - H i l l e b r a n d D.), Arkiv geofys., 1954, **2**, № 3, 197—225 (англ.)

Подробное математич. исследование вильсоновской теории зарядки водяных капель движущимися в электрич. поле ионами. Вычислены траектории ионов вблизи неподвижных или движущихся с малой скоростью капель. Расчеты сделаны для следующих случаев: 1) заряд находится в центре капли, 2) заряд равномерно распределен по поверхности капли. Учтены также зеркальные силы, вызванные зарядами, индуцированными в капле близлежащими ионами. Н. Ф.

3612. Статистическая электризация аэрозолей диффузией ионов. Г а н н (The statistical electrification of aerosols by ionic diffusion. G u n n R o s s), J. C o l l o i d Sci., 1955, **10**, № 1, 107—119 (англ.)

Рассмотрен процесс электризации аэрозоля в биполярной ионной атмосфере. Принимая, что распределение зарядов капелек (К) подчиняется закону Гаусса, выведена ф-ла: $F_x = (F_t e/\sqrt{2\pi akT}) \exp\{-[x-(akT/e^2)\ln(\lambda_+/\lambda_-)]^2/2(akT/e^2)\}$ (1) (при $akT/e^2 \gg 1$), где F_x — число К с зарядом xe; e — заряд электрона; F_t — общее число К; a — радиус К; λ_+ и λ_- — положительная и отрицательная проводимости ионной атмосферы. При $\lambda_+ = \lambda_-$ число незаряженных К $F_0 = F_t\sqrt{e^2/2\pi akT}$; при $a > 10^{-2}$ *см* 99% К имеют заряд $\geqslant e$. В типичных случаях распределение зарядов обоих знаков симметричное; почти все К заряжены, а некоторые имеют заряд более 20 *e*. Если столкновения частиц происходят редко, то средний заряд положительной и отрицательной фракций аэрозоля (при $\lambda_+ = \lambda_-$) $\bar{q}_+ = \bar{q}_- = \sqrt{\pi akT/2}$. Для монодисперсного аэрозоля при $L < r < 2 \cdot 10^{-4}$ *см* (L — длина свободного пробега молекул) диффузионная электризация увеличивает начальную скорость коагуляции на $\sim 20\%$. В опытах по диффузионной электризации К производилась интенсивная ионизация облака радием, и на всех К создавался равновесный заряд. Измерены заряды 250 К; результаты согласуются с ур-нием (1). В. Д.

3613. Образование аэрозолей при электрическом распылении жидкостей. Д р о з и н (The electrical dispersion of liquids as aerosols. D r o z i n V a d i m G.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 158—164 (англ.)

Подробно исследованы явления, наблюдающиеся при наложении возрастающего напряжения на медленно вытекающую из стеклянного капилляра жидкость — вытягивание капель, образование жидкой нити, распадение ее на несколько нитей и, наконец, образование сравнительно монодисперсного тумана. Выведено выражение для электростатич. давления на поверхности мениска $p=(1/8\pi)(\varepsilon-1)[E^2+(\varepsilon-1)E_n^2]-(1/8\pi)E^2\rho d(\varepsilon-1)/d\rho$ (1), где E и E_n — сила поля и ее нормальная составляющая, ε-диэлектрич. проницаемость ρ — плотность жидкости. При этом принято, что проводимость жидкости исчезающе мала и что ε изменяется непрерывно в поверхностном слое, толщина которого принята равной длине молекулярного диполя. Приняв, что капелька на конце капилляра — идеальная полусфера, можно пренебречь тангенциальной составляющей E и написать $p=Cf(\varepsilon)E_n^2$. Исходя из предложенного Анрикезом выражения для ε в функции ρ (Henriquez P. C., Recueil trav. chim., 1935, **54**, 574), автор вычисляет $Cf(\varepsilon)$ для ряда жидкостей. В первом приближении $E_n = U/r_c$, где U — наложенное напряжение, а r_c — радиус капилляра. Эти выражения позволяют сравнить электростатич. давления для разных жидкостей при данном U. Даются следующие объяснения описанным явлениям. На обеих сторонах поляризованной капли возникает электростатич. давление, находящееся в равновесии с поверхностным натяжением σ. В достаточно сильном поле поверхность разрывается, радиус кривизны уменьшается. Это увеличивает электростатич. давление и вызывает образование струйки на положительном конце капли (на отрицательном этого не бывает). Неустойчивый конец струйки распадается на капельки тумана. При крит. потенциале, при котором начинается образование монодисперсного аэрозоля, электрич. силы превышают σ, основная струйка разделяется на несколько более тонких, которые, становясь неустойчивыми, распадаются на заряженные маленькие капельки. Показано, что не могут распыляться в-ва с уд. электропроводностью меньшей чем 10^{-13} $ом^{-1}$ $см^{-1}$ и большей чем 10^{-5} $ом^{-1}$ $см^{-1}$ (неорганич. к-ты, соли), и в-ва, имеющие дипольные моменты $< 1D$. Если $Cf(\varepsilon) \geqslant 1$, жидкость можно распылить. Н. Р.

3614 Д. Гидрофильность глин. О в ч а р е н к о Ф. Д. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорганич. химии АН УССР, Киев, 1955

См. также: Структурно-механич. св-ва 4498—4500. Аэрозоли 3229, 5813—5816, 5863, 5864. Макродисп. системы 5818

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3615. Общегосударственная конференция по неорганической химии. Зикмунд (1. Celo tátna konferencia o anorganickej chémii. Zikmund M.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 6, 390—396 (словац.)

Перечень докладов, сделанных на конференции по неорганич. химии, проведенной Словацкой академией наук 2—5 мая 1955 г. в гор. Смоленицы, а также решения конференции. А. Н.

3616. Строение неорганических веществ и их полярографическое поведение. Корыта (Konstituce anorganických látek a jejich polarografické chování. Koryta Jiří), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 7, 459—467 (чеш.)

Обзорный доклад. Библ. 101 назв. А. Н.

3617. О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Брунисхольц (Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. Brunisholz G.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 455—459 (франц.)

Редкоземельные элементы (R) (в работе изучены La, Pr, Nd и Sm) образуют комплексы с этилендиаминтетрауксусной к-той (H_4Y). Они получаются при добавлении Na_4Y или лучше $(NH_4)_4Y$ к р-ру RCl_3 или $R(NO_3)_3$ при pH 2—4. На холоду они выпадают медленно, при нагревании быстрее. Растворимость к-т H[RY] увеличивается от La к Sm. Они легко растворяются в NH_3 или NaOH, разлагаются при прибавлении HCl. Щел. соли H[RY] существуют в двух формах: α-форма образуется при низких т-рах в виде пирамидальных кристаллов, β-форма — при комнатной т-ре в виде иголочек. Na[PrY], Na[NdY] и Na[SmY] получены лишь в α-форме, NH_4[LaY] — лишь в β-форме. Растворимость натриевых и аммониевых солей H[RY] уменьшается от La к Sm. Комплексы R с H_4Y используют при разделении смесей R. Предложены три метода разделения. 1. Фракционированное осаждение H[RY]. К р-ру RCl_3 или $R(NO_3)_3$ прибавляют $(NH_4)_4Y$, устанавливают pH 2—3 и нагревают до 80°. Выпадает осадок H[RY], и pH растет до 5. Осадок отделяют, фильтрат подкисляют HCl и вновь повторяют осаждение и т. д. В первых фракциях преобладает La, а в последних — Nd и Sm. 2. Фракционированная кристаллизация комплексных солей Na[RY] в присутствии избытка R^{3+}. К р-ру RCl_3 прибавляют при нагревании Na_4Y в кол-ве, достаточном для связывания лишь 30% R^{3+}, доводят pH до 4,5, прибавляют NaCl и дают кристаллизоваться первой фракции Na[RY], обогащенной Sm и Nd. Из фильтрата, добавляя Na_4Y, получают следующие фракции, содержащие больше La. 3. Фракционированная кристаллизация солей NH_4[RY]. К р-ру RCl_3 добавляют при нагревании $(NH_4)_4Y$ для связывания 70% R^{3+}, устанавливают pH 4,5 и после охлаждения до 0° отделяют кристаллы, обогащенные Nd и Sm. И. С.

3618. Приготовление олова высокой чистоты. Шмироус (Příprava velmi čistého cinu. Šmirous Karel), Časop. pěstov. fys., 1953, **3**, № 2, 187 (чеш.)

См. РЖХим, 1954, 44530.

3619. Отделение железа от церия путем распределения между двумя растворителями. Шпеккер, Кухтнер (Trennung des Eisens von Cer durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln. Specker Hermann, Kuchtner Mathilde), Z. analyt. Chem., 1955, **144**, № 1, 25—27 (нем.)

Для колич. разделения Fe и Ce предложено применять метод распределения между несмешивающимися р-рителями (РЖХим, 1955, 23486). К ~40 *мл* р-ра солей Fe^{3+} и Ce^{3+} в 4 н. HCl прибавляют 15 *мл* 50%-ного р-ра NH_4SCN и затем при охлаждении прибавляют 60 *мл* смеси диэтилового эфира с тетрагидрофураном. После встряхивания в течение 1—2 мин. органич. фазу удаляют и к р-ру вновь добавляют 10 *мл* р-ра NH_4SCN и по 20 *мл* $(C_2H_5)_2O$ и C_4H_8O, после чего операцию встряхивания повторяют. Fe в виде роданидного комплекса количественно переходит в органич. фазу. Следы $(C_2H_5)_2O$ и C_4H_8O из водн. фазы удаляют встряхиванием с $CHCl_3$. При использовании $CHCl_3$ или CCl_4 вместо C_4H_8O операцию встряхивания для полного извлечения Fe надо производить трижды. Потери Ce не превышают 1—2%. Описанным способом Fe можно отделить от Al, Mn, Ni, Ca, Mg и других элементов. В. Р.

3620. Ответ на замечание к статье о чистом железе. Беднарж, Брож, Шмироус, Троусил (Reply to the comment on the work on pure iron. Bednář Jan, Brož Jaromír, Šmirous Karel, Trousil Zdeněk), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 1, 107—109 (англ.)

Ответ на замечание (РЖХим, 1955, 51702) по поводу предложенного авторами (РЖХим, 1955, 3588) метода оценки чистоты железа. В. С.

3621. Получение и некоторые свойства гидрида магния. Эллингер, Холли, Мак-Интир, Пейвон, Поттер, Старицкий, Захариасен (Tch preparation and some properties of magnesium hydride. Ellinger F. H., Holley C. E., Jr, McInteer B. B., Pavone D., Potter R. M., Staritzky E., Zachariasen W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2647—2648 (англ.)

Гидрид магния MgH_2 получали действием на металлич. Mg водорода под давл. 4—70 *атм* при т-рах 350—480°. Величина константы скорости р-ции изменялась в пределах $5\cdot10^{-5}$—$5\cdot10^{-3}$ в интервале т-р 380—450°. Графически определена теплота образования MgH_2, равная при 450° 16 *ккал/моль* (если не образуется твердый р-р). Энергия активации равна 53 *ккал/моль*. MgH_2 — светлосерого цвета, не изменяется на воздухе, медленно реагирует с водой с выделением H_2. Кристаллизуется в тетрагональной решетке, *a* $4{,}516_8$, *c* $3{,}020_5$A, ρ 1,45±0,03, $\rho_{рент}$ 1,419, *n* = 2, ф. гр. *P4/mnm*. В. К.

3622. О цианиде бора. Шеньо (Sur le cyanure de bore. Chaigneau Marcel), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1220—1222 (франц.)

Безводный BCl_3 при комнатной т-ре не реагирует с AgCN. Анализ смеси BCl_3 с AgCN после хранения в запаянном сосуде в течение 40 лет показал присутствие в ней $B(CN)_3$, т. пл. 146,5°, d^{20} = 2,23. $B(CN)_3$ растворяется в бензоле, эфире, $CHCl_3$, CCl_4, BCl_3 и CS_2, образуя 3—4%-ный р-р. $B(CN)_3$ вступает в р-ции с многочисленными органич. жидкостями. При т-рах >60° скорость р-ции между BCl_3 и AgCN значительно возрастает. При дальнейшем нагревании р-ция сопровождается образованием окрашенных полимерных продуктов, почти черных при 130°. Н. П.

3623. Образование недокиси алюминия при взаимодействии алюминия с окисью алюминия. Кокран (Aluminum suboxide formed in reaction of aluminum with alumina. Cochran C. Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2190—2191 (англ.)

Установлено, что отношение Al : O (в ат.%) в летучих продуктах над смесью Al_2O_3 и Al, нагретой до 1500—1700° в вакууме (*p*>1 *мм* рт. ст.), близко к 2. Это позволяет предположить существование летучей недокиси Al_2O, образующейся согласно ур-нию: 4Al (пар) +

$+Al_2O_3$ (тв) = $3Al_2O$ (пар). Эмиссионные спектры Al в атмосфере N_2, Ar или O_2 характеризуются отсутствием в области длин волн 2700—8700 A линий, приписывавшихся ранее AlO (Mulliken R. S., Phys. Rev., 1925, **26**, 561). Спектры поглощения паров над смесью Al_2O_3 и Al, нагретой до 2200°, в интервале длин волн 2800—7500 A содержат линии Al и гидрида алюминия и не содержат никаких линий, которые могли бы быть интерпретированы как линии AlO. Результаты измерения т-р плавления смесей Al_2O_3 и Al различного состава, по мнению автора, указывают на присутствие нелетучей недокиси алюминия в твердой фазе. Н. К.

3624. **Образование моносульфида кремния. Шам, Бернард** (The formation of silicon monosulfide. Schumb Walter C., Bernard Walter J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 904—905 (англ.)

Установлено, что при получении SiS_2 из Si и S по описанным ранее методам (Gabriel H., Alvarez Tostado C., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 262; Malatesta L., Gazz. chim. ital., 1948, **78**, 702) главным продуктом р-ции является моносульфид кремния SiS. Он образуется за счет взаимодействия SiS_2 (полученного из Al_2S_3 и SiO_2) с избытком Si (р-ция протекает количественно при 850° в вакууме), но не при прямой р-ции Si с S (атомное отношение S : Si = 1—2), приводящей лишь к образованию SiS_2. М. В.

3625. **Система уран—кислород: $UO_{2,5}$ до U_3O_8. Хокстра, Сигел, Фукс, Кац** (The uranium-oxygen system: $UO_{2,5}$ to U_3O_8. Hoekstra H. R., Siegel S., Fuchs L. H., Katz J. J.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 136—138 (англ.)

При исследовании окислов урана в интервале составов $UO_{2,5}$—U_3O_8 отношение O : U определялось или ранее предложенным методом взаимодействия с BrF_3 (РЖХим, 1955, 43275) или окислением окислов до U_3O_8 при 750°. Низшей границей однофазной области ниже U_3O_8 является $UO_{2,56}$. Границами существования ромбич. фазы являются окислы $UO_{2,56}$ и $UO_{2,65}$. Нагреванием U_3O_8 на воздухе при 1100—1500° получены иглообразные или гексагональные монокристаллы $UO_{2,64}$, при нагревании которых в атмосфере O_2 при 750° получены монокристаллы U_3O_8. Рентгенограммы полученной U_3O_8 не всегда соответствовали обычной модификации. Эта новая β-модификация имеет ромбич. решетку, *a* 7,04, *b* 11,40, *c* 8,27 kX, $n = 4$, $\rho_{рент}$ 8,38. Повторением температурного цикла (до 750°) достигается превращение β-модификации в обычную α-форму U_3O_8. При нагревании α-U_3O_8 в открытом или закрытом капилляре до 975° образования β-формы или превращения в $UO_{2,64}$ не наблюдается. Авторы полагают, что β-U_3O_8 появляется вблизи т-ры разложения U_3O_8 (~1150°). Однако методом высокотемпературной рентгенографии установлены изменения рентгенограмм U_3O_8 при повышении т-ры. В интервале 25—365° параметр *a* увеличивается, а *b* и *c* уменьшаются с повышением т-ры. При 365° отношение *a* : *b* достигает 0,577. В интервале 445—600° рентгенограммы становятся более отчетливыми. Образующаяся новая гексагональная фаза характеризуется параметрами: *a* 6,801±0,001, *c* 4,128±0,001 kX, $n = 1$, $\rho_{рент}$ 8,41. Существования U_2O_5 установить не удалось. Н. П.

3626. **Об устойчивости бромноватистой кислоты. Суриссо** (Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux. Sourisseau Gabriel), Ann. chimie, 1953, **8**, mai-juin, 349—409 (франц.)

Устойчивость HOBr исследовалась путем изучения взаимодействия смесей Br_2 и солей Ag с анионами RAg, где R = CH_3COO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, BrO_3^-, в водн. р-ре. Автор рассматривает 2 этапа: 1) образование HOBr и HR и выпадение AgBr согласно р-ции Br_2 + HOH + + AgR → AgBr + HOBr + HR (1) и 2) р-цию диспропорционирования 3HOBr ⇄ 2HBr + $HBrO_3$. Установлено, что окисляющая способность HOBr остается приблизительно постоянной в кислой среде, а в щел. среде уменьшается тем более, чем слабее к-та, анион которой входит в состав AgR; значительный избыток AgR также снижает окисляющую способность HOBr, что, по мнению автора, объясняется осаждением $AgBrO_3$; при избытке Br_2 к-та HOBr весьма устойчива до испарения избытка Br_2; добавочное подкисление р-ра приводит к разложению HOBr. Потенциометрически определена константа диссоциации HOBr, найдено значение $1,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-9}$ при 20°. Д. Т.

3627. **О переменном химическом составе закиси железа. Обри, Марьон** (Sur les variations de la composition chimique du protoxyde de fer. Aubry Jacques, Marion Fernand), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 18, 1770—1771 (франц.)

Изучен хим. состав закиси Fe (I), получаемой нагреванием 0,2 *г* Fe, или окислов Fe, в атмосфере $H_2 + H_2O$ при 570° с последующим быстрым охлаждением (Chaudron G., Ann. Chimie, 1921, **16**, 221). Показано, что состав I не зависит от степени окисления исходного продукта и определяется лишь т-рой *t* и составом ($p_{H_2} : p_{H_2O}$) газовой смеси. Процент Fe в I растет с ростом *t* и $p_{H_2} : p_{H_2O}$. Построены проекции объемной диаграммы равновесия: *t* — состав газовой смеси — состав I. Предельные равновесные значения хим. состава I соответствуют ф-лам $Fe_{0,946}O$ и $Fe_{0,88}O$. В наиболее богатых кислородом препаратах I, получаемых при $t > 900°$ и $p_{H_2O} : p_{H_2} > 4$, содержится более 0,2% магнетита. В системе идут р-ции: $H_2O + (1-x)\,Fe \rightleftarrows Fe_{(1-x)}O + H_2$ и $(1-4y)\,H_2O + 3Fe_{(1-y)}O \rightleftarrows (1-y)\,Fe_3O_4 + (1-4y)\,H_2$, где $x_{570°} = 0{,}065$; $x_{1300°} = 0{,}054$; $y_{570°} = 0{,}065$; $y_{1300°} = 0{,}12$. И. С.

3628. **Соединения бора и теория химических форм. Васильев А. М.**, Уч. зап. Казанск. ун-та, 1954, **114**, № 9, 89—92

Соединения бора — бороводороды и их производные — систематизированы согласно теории хим. форм Ф. М. Флавицкого. Ф. Л.

3629. **Химия гидридов бора. Стоун** (Chemistry of the boron hydrides. Stone F. G. A.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1955, **9**, № 2, 174—201 (англ.)

Обзор. Библ. 113 назв. В. Ш.

3630. **Работы кафедры неорганической химии в области химии редких элементов. Новоселова А. В., Спицын Викт. И.**, Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, № 174, 157—170

Обзор работ кафедры. Библ. 73 назв. В. Ш.

3631. **Тиохлориды кремния. Шам, Бернард** (The thiochlorides of silicon. Schumb Walter C., Bernard Walter J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 862—863 (англ.)

Хлорид $SiCl_4$ начинает медленно реагировать с H_2S только выше 500°. Сначала образуется трихлорсилантиол Cl_3SiSH (I), далее превращающийся в SiS_2 — твердый полимер неопределенного состава, и небольшое кол-во октахлорциклотетрасилтиана $(SSiCl_2)_4$ (II). Из 65 *г* $SiCl_4$ и H_2S при 650° за 14,5 часа образуется 40% I (бесцветная крайне легко окисляющаяся жидкость с т. кип. 95,0°/768 *мм*). Пиролиз чистого I при 650° в атмосфере He дает преимущественно $SiCl_4$ и нелетучее твердое в-во, близкое по составу к $Si_2S_3Cl_2$, а также II и гексахлордисилтиан SSi_2Cl_6 (III). Чистый III, также полученный с 30%-ным выходом р-цией Cl_3SiJ с Ag_2S

в запаянной трубке при 230—250°,— бесцветная жидкость с т. пл. —45°, т. кип. 100—100,5°/50 *мм*. С целью идентификации продуктов р-ции изучены спектры комб. расс. чистого III и 40%-ного р-ра II в C_6H_6. Найдены частоты (в $см^{-1}$): III 118, 136, 191, 228, 266, 397, 546, 592, 631; II 135, 175, 215, 280, 433. Р-ция разбавленного гелием хлора с SiS при 170° приводит к образованию $SiCl_4$, Si_2Cl_6, SCl_2 и S_2Cl_2. При действии хлора на SiS_2 при 700° образуются $SiCl_4$, II, S и следы III. М. В.

3632. Неорганические соли высокомолекулярных анионов, растворенных и в твердом состоянии. Тило (Anorganische Salze hochmolekularer Anionen im gelösten und im festen Zustand. Thilo Erich), Forsch. und Fortschr., 1955, **29**, № 6, 161—169 (нем.)

Обзор. Библ. 37 назв. В. Ш.

3633. Химия нитрозильной группы (NO). Аддисон, Льюис [The chemistry of the nitrosyl group (NO). Addison C. C., Lewis J.], Quart. Revs. London Chem. Soc., 1955, **9**, № 2, 115—149 (англ.)

Обзор. Библ. 165 назв. В. Ш.

3634. О сере и ее соединениях. Фехер (Über den Schwefel und seine Verbindungen. Fehér F.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 13, 337—344 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор. Библ. 72 назв. В. Ш.

3635. Международная конференция по координационным соединениям.— (Internationale Konferenz über Koordinationsverbindungen. Amsterdam, 28. April bis 3. Mai 1955.—), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 14/15, 401—405 (нем.)

Краткие реф. докладов, сделанных на Международной конференции по координационным соединениям, состоявшейся 28 апреля — 3 мая 1955 г. в Амстердаме. А. Н.

3636. Метиламиновые комплексы хлорида иттрия. Уэндландт (Methylamine complexes of yttrium chloride. Wendlandt Wesley W.), Science, 1955, **122**, № 3161, 197—198 (англ.)

При взаимодействии безводн. YCl_3 с CH_3NH_2 образуются комплексные соединения типа $Y(CH_3NH_2)_nCl_3$. Последние исследовались методом термич. разложения при постоянном давлении. Были обнаружены 4 соединения с $n = 1—4$. Т-ры разложения этих соединений равны соответственно >360, 232, 180 и 82°. Соединения с $n = 5$, найденные для хлоридов редкоземельных элементов, не были обнаружены даже при 0°. Е. Т.

3637. Комплексы железа с цистеином. Танака, Кольтгофф, Стрикс (Iron-cysteinate complexes. Tanaka Nobuyuki, Kolthoff I. M., Stricks W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1996—2004 (англ.)

Определены значения pH и равновесные содержания Fe^{2+} и цистеина (I) в отсутствие O_2 в смесях $FeCl_2$, хлоргидрата I и щёлочи. При pH 5—7 образуется малорастворимый FeRS[RS обозначает—OCCCH(NH_2)CH_2S—]; произведение растворимости FeRS равно $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ при 25°. При pH 10—12 обнаружены $Fe(OH)RS^-$ и $Fe(RS)_2^{2-}$, полные константы, диссоциации которых при 25° равны: $a_{Fe^{2+}} a_{OH^-} a_{RS^{2-}} / a_{Fe(OH)RS^-} = 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ и $a_{Fe^{2+}} a^2_{RS^{2-}} / a_{Fe(RS)_2^{2-}} = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$. Спектрофотометрически изучена скорость восстановления фиолетового комплекса Fe^{3+} с I, протекающего по р-ции второго порядка. Скорость обесцвечивания при постоянной конц-ии I уменьшается с ростом pH, а при постоянном pH уменьшается с ростом конц-ии I. Произведение константы скорости на конц-ию несвязанного RS^{2-} остается постоянным. Ион Fe^{3+} катализирует окисление I до цистина воздухом. Молекулярный коэфф. экстинкции комплекса Fe^{3+} с I при 580 *мμ* равен $3{,}05 \cdot 10^3$ $моль^{-1} см^{-1}$. Из растворимости $Fe(OH)_3$ в р-рах цистеината аммония и NH_3, экстраполированных к нулевому времени (т. е. к отсутствию восстановления комплекса Fe^{3+} с I), и из результатов спектрофотометрич. измерений в р-рах, содержащих NH_3, цистеинат- и этилендиаминтетраацетат-ионы, выведено, что при pH 10—11 существуют комплексы $Fe(OH)(RS)_2^{2-}$ и $Fe(RS)_3^{3-}$ с полными константами диссоциации при 25° соответственно $5 \cdot 10^{-34}$ и $8 \cdot 10^{-33}$. И. Р.

3638. Тройные комплексы в системе ион меди — пиридин — салицилат. II. Зависимость состава комплексов от pH раствора. Бабко А. К., Тананайко М. М., Ж. общ. химии, 1953, **23**, № 9, 1459—1464

Изучалось комплексообразование в системе ион Cu^{2+}— пиридин (Py) — салицилат (Sal) в зависимости от pH р-ра. В исследовании, которое велось по методу физ.-хим. анализа тройных окрашенных комплексов в р-ре, разработанному ранее (Бабко А. К., Ж. общ. химии, 1948, **18**, 1607), использовались как водн. р-ры, так и хлороформные экстракты пиридинсалицилатных комплексов Cu(2+). Измерена оптич. плотность водных р-ров и светопоглощение экстрактов. Установлено, что при pH водн. фазы 4—4,5 образуется комплекс $CuPy_2Sal_2$, а при pH 5—5,5 — комплекс $CuPy_2Sal$. Данные о составе комплексов подтверждены выделением и анализом твердых соединений. На основании результатов опытов по экстракции комплексов Cu (2+) с Py и метиловым эфиром салициловой к-ты, а также с метоксибензойной к-той, установлено, что в комплексе $CuPy_2Sal_2$ медь связана с группой COOH салициловой к-ты; для комплекса $CuPy_2Sal$ принято наличие связей с группами COOH и OH салициловой к-ты. Предыдущее сообщение см. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, **26**, 162. В. Т.

3639. Взаимодействие четырехокиси осмия и иодистого калия в водном растворе. Хатем (La réaction du tétroxyde d'osmium et de l'iodure de potassium en solution aqueuse. Hatem Simone), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 9, 977—978 (франц.)

Спектрофотометрически установлено, что при смешении водн. р-ров KJ и OsO_4 образуется комплексное соединение состава $[OsO_4J(H_2O)]K$. Если разбавление р-ра KJ больше или равно разбавлению р-ра OsO_4, то смесь устойчива и не выделяет свободного иода. Р-ция образования комплекса протекает не полностью, так как в УФ-спектре р-ра отмечено наличие полос OsO_4. Если разбавление р-ра KJ меньше разбавления р-ра OsO_4, то смесь окрашивается в коричневый цвет, обусловленный образованием иона J_3^-. Н. К.

3640. О действии глутаминовой и аспарагиновой кислот на хлороплатинит калия. Гринберг А. А., Кац Н. Н., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 37—44

Твердую глутаминовую к-ту (4 моля) добавляли при нагревании на водяной бане к р-ру $K_2[PtCl_4]$ (1 моль). К-та полностью растворялась, и окраска р-ра постепенно ослабевала. Через ~45 мин. после начала нагревания (при постоянном уровне жидкости) начиналось выделение серебристо-белых кристаллов. После отделения первой фракции нагревание продолжалось, и выделялось еще некоторое кол-во кристаллов. Они последовательно промывались 2 н. HCl, водой, спиртом и эфиром и сушились при 100—105°. Выход продукта 40—50%. Данные анализа соответствовали ф-ле диглутаминоплатины $[Pt(HOOC — CH_2 — CH_2 — CHNH_2 — — COO)_2]$ (I). Соединение I имеет характер к-ты и может титроваться щелочами по фенолфталеину. При добавлении р-ра $AgNO_3$ к нейтрализованному щелочью р-ру I выпадает объемистый белый мелкокристаллич. осадок. Данные анализа после промывки водой и сушки над H_2SO_4 в темноте удовлетворительно согласуются

с ф-лой: $Ag_2[Pt(OOC-CH_2-CH_2-CHNH_2-COO)_2]$. При взаимодействии с конц. HCl к-та **I** сначала растворялась, а затем, при упаривании, начиналось выпадение желтого кристаллич. осадка дихлородиглутаминоплатины (**II**), выход 73,2%. В-во обладало кислыми свойствами. На основании р-ции **II** с этилендиамином **II**, а также **I**, приписана *транс*-конфигурация. Диаспарагиноплатина (**III**) получалась нагреванием твердой аспарагиновой к-ты (4 моля) с р-ром $K_2[PtCl_4]$ (1 моль). После охлаждения р-ра выделялась непрореагировавшая аспарагиновая к-та с примесью **III**. Собирая отдельные фракции, удалось выделить чистую **III**, выход ~20%. Измерены мол. электропроводность (μ) и pH р-ров **I** и **III**. Установлено, что величины μ комплексов **I** и **III** немного ниже, чем для соответствующих аминокислот. Е. Т.

3641. О новом классе реакций индия. Бевиллар (Sur une nouvelle classe de réactions de l'indium. Bévillard Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 18, 1776—1778 (франц.)

Образование кислых комплексов In с окрашенными *о*-дифенолами сопровождается характерным изменением окраски. В аммиачном р-ре In и Ga образуют с пирокатехином (**I**) соединения типа $M(OC_6H_4O)_3(NH_4)_3 \cdot 1{,}5H_2O$. В пиперидиновых и пиридиновых р-рах оба металла образуют с **I** соединения типа $M(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_{11}N)_3$ и $M(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_5N)_3$. Выделение последних связано с большими трудностями. Образование солей In указанного состава автор считает свидетельством в пользу возможного существования фенолиндиевых к-т в р-рах солей In и *о*-дифенолов. Эти к-ты осаждаются фенантролином Fe(2+), и в определенных условиях выделяются черные иглы $In(OC_6H_4O)_3HFe(C_{12}N_2H_8)_3$. Выделение комплексов In с пирогаллолом связано с значительными трудностями. Из аммиачных р-ров выделен осадок вероятного состава $In_2[OC_6H_4(OH)O]_3 \cdot 3{,}5NH_4OH \cdot nH_2O$. В аммиачных р-рах солей In и ализаринсульфоната Na (**II**) или гистазарина, содержащих добавки глюкозы, автор допускает образование соответствующих комплексных анионов. В нейтр. среде постоянно выделяются фиолетовые осадки. Водн. р-р **II** в присутствии борной к-ты и следов In окрашивается в интенсивный пурпурно-розовый цвет. Эта р-ция представляет аналитич. интерес. Подобную р-цию дают сульфопурпурин, дисульфоализарин и, повидимому, другие сульфированные антрахиноны, содержащие гидроксильные группы в *о*-положении. Динитрогистазарин осаждает In и Ga, но не осаждает Al. Н. П.

3642. Фторокомплексы рутения. Вейзе, Клемм (Fluorokomplexe des Rutheniums. Weise Eberhard, Klemm Wilhelm), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 1—2, 74—83 (нем.)

При действии фтора на смеси $RuCl_3$ и хлоридов K, Rb, Cs или Ba, взятых в различных отношениях, образуются фторокомплексы Ru(5+). При отношениях M : Ru = 1 : 1 (M = K, Rb, Cs, Ba) и действии фтора в течение 2 час. при 350° образуются светлоголубоватые $MRuF_6$, быстро чернеющие на воздухе, особенно при повышенной т-ре. Свойства их, за исключением цвета, сходны с описанными ранее (РЖХим, 1955, 13789). При отношениях M : Ru = 2 : 1 получались в-ва переменного состава (от K_2RuF_7 до K_2RuF_9), обладавшие одинаковыми рентгенограммами и являвшиеся смесями $KRuF_6$ и KF_x. Магнитные восприимчивости $MRuF_6$ (обнаруживалась слабая зависимость от напряженности поля) измерены при 90—295° K. Значения эффективных магнитных моментов $\mu_{эфф}$ при 295° K равны для $KRuF_6$, $RbRuF_6$ и $CsRuF_6$ 3,48; 3,70 и 3,60 магнетона Бора, что немного ниже ожидавшегося для Ru (5+); авторы полагают, что препараты были частично разложены. Для препаратов K_2RuF_8 $\mu_{эфф}$ = 4,06 магнетона Бора, что исключает возможность наличия Ru (6+) и соответствует смеси $KRuF_6$ и KF_x. Смесь $BaCl_2$ и $RuCl_3$ (1 : 1) при действии фтора при 350° превращается в $BaRuF_6$; $\mu_{эфф}$ = 3,08 соответствует наличию двух неспаренных электронов при незначительном участии орбитальных моментов. $KRuF_6$, $RbRuF_6$, $CsRuF_6$ и $BaRuF_6$ кристаллизуются в ромбоэдрич. типе $BaGeF_6$ с параметрами решетки *a* (в kX) и α_1, равными соответственно 4,96 и 97,5°, 5,08 и 97,0°, 5,25 и 96,2°, 4,87 и 98,0°. Молярные объемы равны соответственно 72,1; 77,3; 85,9 и 69,5 *см*³. Межатомные расстояния (в kX) равны: F—F 2,66, Ru—F 1,90—1,91, K—F 2,77, Rb—F 2,86 и Cs—F 2,98. При длительном хранении $MRuF_6$ превращаются в M_2RuF_6, идентичные по структуре аналогичным соединениям Rh. Для K_2RuF_6 *a* 5,76 и *c* 4,65 A. Для Cs_2RuF_6 наблюдена только тригональная структура. И. Р.

3643. Изонитрильные комплексы кобальта. Сообщение II. Пентаарилизонитрилкобальтоперхлораты. Сакко (Complessi isonitrilici del cobalto.— Nota II. Perclorati di pentaarilisonitrilo-cobalto (II). Sacco Adriano), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 3-4, 370—372 (итал.)

$Co(ClO_4)_2$ образует с некоторыми изонитрилами зеленые кристаллич. комплексы типа $(RNC)_5Co(ClO_4)_2$, где R — фенил (**I**), *n*-толил (**II**) и *о*-толилизонитрил (**III**), полностью диссоциированные и устойчивые только в холодных р-рах. Эти комплексы представляют собой легко восстанавливающиеся соединения Co(2+) с координационным числом 5. Комплекс **I** получен осторожным прибавлением рассчитанного кол-ва спирт. р-ра фенилизонитрила к р-ру 3 *г* $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 60 *мл* 95%-ного C_2H_5OH. Молярная магнитная восприимчивость **I** при 20° $\chi_\mu = 1270 \cdot 10^{-6}$. Аналогичным способом получены **II** ($\chi_\mu = 1293 \cdot 10^{-6}$) и **III** ($\chi_\mu = 1286 \cdot 10^{-6}$). Электропроводность **III** (λ) в нитробензоле при 20° равна: при 0,015 *моль/л* 10,7; при 0,00092 *моль/л* 23,2; при 0,00023 *моль/л* 28,8. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 31441. И. Р.

3644. Образование и свойства различных меркаптотиогликолятов двухвалентной ртути, образующихся при реакциях между двухвалентной ртутью и тиогликолевой кислотой. Стрикс, Кольтгофф, Хендрикс (Formation and properties of various mercuric mercapto thioglycolates formed in reactions between mercuric mercury and thioglycolic acid. Stricks W., Kolthoff I. M., Heyndrickx A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1515—1519 (англ.)

Методами, описанными ранее (РЖХим, 1955, 31449), изучены р-ции в системе: тиогликолевая к-та (TSH) — $Hg^{2+} \cdot 10^{-3}$ *M* TSH титровали 0,05 *M* $Hg(CH_3COO)_2$ и после каждой порции снимали полярографич. кривые. Анализ полярограмм показывает, что вначале образуется меркаптид $Hg(TS)_2$. При отношении Hg : TSH > 1 : 2 образуется малорастворимый $Hg_2(TS)_2$, в котором один атом Hg прочно связан с группой SH, а второй, гораздо слабее,— с группой COOH. При Hg : TSH > 1 : 1 в р-ре появляются свободные ионы Hg^{2+}, а при Hg : TSH = 1,5 : 1 выпадает белый осадок. При р-ции в присутствии 1*M* KCl в ацетатном буфере с pH 5,54 образуется лишь $Hg(TS)_2$, а затем ионы Hg^{2+} связываются в комплекс $HgCl_4^{2-}$. По значениям э. д. с. Hg-электрода в р-рах, содержащих Hg^{2+} и избыток TSH, при ионной силе 1 при разных pH и конц-иях рассчитаны константы диссоциации $Hg(TS)_2$. Для р-ции $Hg(SCH_2COOH)_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2\,^{-}SCH_2COOH$ $K_1 = 2{,}2 \cdot 10^{-46}$ и $4{,}9 \cdot 10^{-45}$ соответственно при 12 и 25°; для р-ции $HOOCCH_2SHgSCH_2COO^- \rightleftarrows Hg^{2+} + {}^{-}SCH_2COOH + {}^{-}SCH_2COO^-$ $K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-46}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-45}$; для р-ции $Hg(SCH_2COO^-)_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2\,^{-}SCH_2COO^-$ $K_3 = 3{,}0 \cdot 10^{-46}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-44}$. Сравнение констант устой-

чивости меркаптидов, образуемых Hg^{2+} с TSH, цистеином и глютатионом, показывает, что устойчивость меркаптидов определяется почти исключительно прочностью связи Hg — S, влияние групп NH_2, COO^- и COOH незначительно. По изменению *K* с т-рой рассчитаны свободные энергии, энтальпии и энтропии образования $Hg(TS)_2$: $\Delta H_1 = -40,2$; $\Delta H_2 = -45,5$; $\Delta H_3 = -50,6$ *ккал*; $\Delta S_1 = 18$; $\Delta S_2 = 50$; $\Delta S_3 = 30$ энтр. ед. И. С.

3645. Ион тетрамминнатрия. Леонард, Липпинкотт, Нелсон, Селлерс (The tetramminesodium ion. Leonard Cuy William, Jr, Lippincott Ellis R., Nelson Richard D., Sellers Douglas E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 2029 (англ.)

Жидкий $Na(NH_3)_4J$ (I) получен взаимодействием безводн. NaJ и NH_3; т. пл. 13°, давление диссоциации при 25° равно 420 *мм*. УФ-спектр I ($\lambda_{мин} = 309$, $\lambda_{макс} = 330$) отличен от спектров NaJ и NH_3. ИК-спектр и спектр комб. расс. I показывают, что характеристич деформационные частоты NH_3 (950 и 1627 $см^{-1}$) смещены в I до 1105 и 1525 $см^{-1}$, что близко к деформационным частотам CH_3 в $Pb(CH_3)_4$ (1148 и 1448 $см^{-1}$). Основные валентная и деформационная частоты связи Na — NH_3 (полосы 435 и 103 $см^{-1}$) близки к соответствующим частотам в $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и $Pb(CH_3)_4$; силовые константы валентных колебаний этих соединений (в 10^5 *дн/см*) соответственно равны 1,85, 1,9 и 1,87. Не исключается образование ионов $Na(NH_3)_3^+$ и $Na(NH_3)_2^+$. Прочность иона $Na(NH_3)_4^+$ авторы объясняют частичным переносом электрона с неподеленной пары атома N в NH_3 к иону Na^+. Ион-дипольное взаимодействие в $Na(NH_3)_4^+$ имеет большее значение, чем в аммиачных комплексах переходных металлов. И. Р.

3646. Комплексные соли N-оксифталонимида с полииодидами. Ванаг Э., Ванаг Г., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 11, 1998—2001

Получен ряд комплексов N-оксифталонимида (2-окси-1,3,4-триоксотетрагидрохинолина) (I) с полииодидами общей ф-лы $A_{2n} \cdot 2M\ J \cdot J_{n+1}$, где A — I, M — однозарядный катион. I получен изомеризацией 2-нитроиндандиона-1,3 (РЖХим, 1953, 6429). При обработке I (0,5 *г*) р-ром J_2 в KJ (нагревание и последующее охлаждение) получена соль (0,4 *г*) состава $A_{12} \cdot 2KJ \cdot J_7$, растворимость в воде ~1 *г/л*, дает синее окрашивание с крахмалом и осадки с ионами Ag^+ и Pb^{2+}. Аналогично получены соли $A_{12} \cdot 2NaJ \cdot J_7$; $A_{12} \cdot 2NH_4J \cdot J_7$; $A_{12}BaJ_2^- \cdot J_7$; $A_{12} \cdot CaJ_2 \cdot J_7$; $A_{12} \cdot NiJ_2 \cdot J_7$. Соли Ba, Sr, Ca и Ni при длительном стоянии на воздухе (3—4 недели) теряют 1 атом, а соль Zn 2 атома J, превращаясь в комплексы состава $A_{12} \cdot NiJ_2 \cdot J_6$; $A_{10} \cdot SrJ_2 \cdot J_5$; $A_{10} \cdot ZnJ_2 \cdot J_4$. Соль Ca может быть получена в виде геля, тогда ее состав $A_{10} \cdot CaJ_2 \cdot J_4$. При обработке I р-ром этилендиамина в HJ в присутствии J образуется комплекс $A_{26} \cdot En \cdot 2HJ \cdot J_{14}$. М. Б.

3647. О некоторых комплексах урана с производными азометина и формазила. Сейхан (Über einige Urankomplexe der Azomethin- und der Formazyl-Reihe. Seyhan Muvaffak), Chem. Ber., 1954, **87**, № 3, 396—399 (нем.)

Взаимодействие спирт. р-ра 50 *мг* 3-метилхинолинальдегид-(2)-*о*-оксианила со спирт. р-ром 80 *мг* уранилацетата при т-ре водяной бани ведет к осаждению красного комплекса состава $C_{19}H_{16}O_5N_2U$ (I). Аналогично получают комплекс урана с 3-метилхиноксалинальдегид-(2)-*о*-оксианилом, состав которого отвечает ф-ле $C_{18}H_{15}O_5N_3U$. (II). Комплекс II выпадает в виде микрокристаллов темнокрасного цвета. I и II не растворимы в воде, плохо растворимы или почти не растворимы в обычных органич. р-рителях, хорошо растворимы в C_5H_5N. Растворение I и II в горячих конц. H_2SO_4, HCl и лед. CH_3COOH сопровождается расщеплением комплексов. Подобно описанным ранее соединениям (РЖХим, 1954, 41215), в комплексах I и II атом N гетероцикла занимает 1 координационное место, и для заполнения всех 6 координационных мест атом U присоединяет 1 ацетоксигруппу. Азот хинолинальдегид-(4)-*о*-оксианила (III) из-за стерич. препятствий не может занимать координационного места, и его занимает второй анион азометина. Комплекс U с III получают кипячением с обратным холодильником спирт. р-ров 50 *мг* III и 40 *мг* $UO_2(CH_3COO)_2$ в течение 4 час. Данные определения N в комплексе удовлетворительно согласуются с ф-лой $C_{32}H_{22}O_4N_4U$. Координационно ненасыщ. комплекс U, в котором центральный атом присоединяет всего 5 аддендов, получают кипячением спирт. р-ра 50 *мг* N-фенил-N′-[2-карбоксифенил]-C-[хинолил-(2)]-формазана и 50 *мг* $UO_2(CH_3COO)_2$. Р-р кипятят в течение 1 часа и после ночи стояния отсасывают темнокрасные микрокристаллы состава $C_{23}H_{15}O_4N_5U$, плавящиеся выше 320°. Приведены предполагаемые структуры комплексов. Н. П.

3648. О солеобразующей способности семиоксамазонов. I. Семиоксамазон салицилового альдегида (салицилиденсемиоксамазон). Говорка, Краль [O solitvornosti semioxamazonů. I. Semioxamazon salicylaldehydu (salicyliden-semioxamazon). Hovorka Václav, Král Milan], Chem. listy, 1954, **48**, № 10, 1515—1525 (чеш.)

Аммиачный раствор салицилиденсемиоксамазона, o-$C_6H_4(OH)CH = NNHCOC(=NH)COH$ (I) [1 моль насыщ. водн. р-ра семиоксазона встряхивают с 1 молем салицилового альдегида, т. пл. 255° (разл., из сп.)] осаждает из разб. водн. р-ров солей Pb (2+) и Mn (2+) в присутствии винной к-ты (II) и из водн. разб. р-ров солей Ca, Sr и Ba желтые или желто-оранжевые внутрикомплексные соли с координационным числом (КЧ) центрального атома, равным 3 (координация с двумя атомами O и одним атомом N молекулы I). Из водн. р-ров солей Cu (2+) аммиачный р-р I осаждает зеленые кристаллы моногидрата амминокомплекса Cu (КЧ = 4, координация с двумя O и одним N молекулы I и одним N молекулы NH_3). В тех же условиях Cd образует желтые кристаллы моногидрата аквокомплекса. Р-р I в ацетоне осаждает из разб. водн. р-ра Co (2+) желто-коричневый моногидрат аквокомплекса (для комплексов Cd и Co КЧ = 4, координация с двумя O и одним N молекулы I и одной молекулой H_2O). UO_2^{2+} в ацетоновом р-ре в присутствии CH_3COOH образует при действии ацетонового р-ра I красный полугидрат аквокомплекса и соль с соотношением $UO_2 : I = 1 : 2$. Соли Bi (3+) (р-р в разб. HNO_3, в присутствии II) образуют с аммиачным р-ром I комплекс с КЧ = 4, а соли Al (водн. р-р, II) — амминокомплекс с КЧ = 6. В присутствии II или сульфосалициловой к-ты Fe (3+) дает с аммиачным р-ром I комплекс с отношением Fe : I = 1 : 2 — темнокоричневые кристаллы; в присутствии NaF образуется комплекс с отношением Fe : I = 2 : 2 — коричневые кристаллы. И. К.

3649. О соединении молибдата с ализарином S. Назарчук Т. Н., Укр. хим. ж., 1954, **20**, № 4, 417—423

Установлено, что Na_2MoO_4 образует с ализарином S (I) растворимое в воде ярко окрашенное соединение коричневато-красного цвета. Спектрофотометрически при различных pH и различных отношениях компонентов р-ра установлено, что комплекс устойчив в интервале pH 2—5 и что состав его (определявшийся при pH 2 и 5) отвечает отношению MoO_4^{2-} : I, равному 1 : 1, т. е. что комплекс образуется в результате р-ции одного

иона MoO_4^{2-} с одной молекулой I. Опыты по переносу ионов показали, что образующееся соединение является комплексным анионом. Автор считает, что р-ция иона MoO_4^{2-} с I может быть применена для колориметрич. определения Mo. Молибдат-ализариновый комплекс разрушается оксалат-, цитрат- и тартрат-ионами. Присутствие ионов F^- не вызывает изменения окраски комплекса. Н. М.

3650. Образование комплексных соединений мочевины с галогенидами щелочноземельных металлов. Часть III. Система $BaCl_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$. Реохор, парахор и молекулярная рефракция. Часть IV. Система $BaBr_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$. Электропроводность и вязкость. Панде, Бхатнагар [Formation of complex compounds between urea and alkaline earth halides. Part III. The system: $BaCl_2 — CO(NH_2)_2—H_2O$ (Rheochor, parachor and molecular refraction). Part IV. The system: $BaBr_2 — CO(NH_2)_2—H_2O$ (Conductivity and viscosity). Pande C. S., Bhatnagar M. P.], Z. Phys. Chem., 1954, **203**, № 5/6, 369—379 (англ.)

Часть III. В результате измерений вязкости, поверхностного натяжения, показателя преломления и вычисления из полученных данных реохора, парахора и мол. рефракции для водн. р-ров, содержащих $BaCl_2$ и $CO(NH_2)_2$, установлено образование комплексных соединений: $2BaCl_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaCl_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, $BaCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$.

Часть IV. Результаты измерений электропроводности и вязкости водн. р-ров, содержащих $BaBr_2$ и $CO(NH_2)_2$, указывают на образование комплексных соединений: $2BaBr_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaBr_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaBr_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, $BaBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$. Часть II см. РЖХим, 1955, 31435. Д. К.

3651. Образование комплексных соединений мочевины с галогенидами щелочноземельных металлов. Часть V. Система $BaBr_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$. Поверхностное натяжение и показатель преломления. Панде, Бхатнагар [Formation of complex compounds between urea and alkaline earth halides. Part V. The system $BaBr_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$: Surface tension and refractive index. Pande C. S., Bhatnagar M. P.], J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 7, 536—538 (англ.)

На основании результатов измерений поверхностного натяжения и показателя преломления р-ров системы $BaBr_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$ построены кривые, подтверждающие прежние данные (реф. 3650) об образовании в системе молекулярных соединений с отношениями $BaBr_2 : CO(NH_2)_2$, равными 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4. К. М.

3652. Образование комплексных соединений мочевины с галогенидами щелочноземельных металлов. Часть VIII. Система $BaJ_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$. Показатель преломления и точка замерзания. Панде, Бхатнагар [Formation of complex compounds between urea and alkalineearth halides. Pt. VIII. The system: $BaJ_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$ (Refractive index and freezing point). Pande C. S., Bhatnagar M. P.], Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 3/4, 183—187 (англ.)

На основании результатов измерений показателя преломления и понижения точки замерзания р-ров системы $BaJ_2 — CO(NH_2)_2 — H_2O$ построены кривые, указывающие на образование комплексов $2BaJ_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$ и $BaJ_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$. В. Ш.

3653. Изучение координационных соединений. IX. Устойчивость в растворах внутрикомплексных соединений с рядом органических аддендов. X. Корреляция констант устойчивости для растворов внутрикомплексных соединений с аддендами, координированными через азот и кислород. Ван-Эйтерт, Фернелиус (Studies on coördination compounds. IX. The solution stabilities of the chelate compounds of a number of organic ligands. X. Correlation of the solution stabilities of the chelate compounds of ligands coördinating through nitrogen and oxygen. Van Uitert LeGrand G., Fernelius W. Conard), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 375—383 (англ.)

Часть IX. Потенциометрич. титрованием по описанному ранее методу (РЖХим, 1953, 2945) ряда органич. к-т и их смесей с солями металлов определены константы диссоциации к-т и ступенчатые константы образования внутрикомплексных соединений в р-рах. Все измерения выполнены в смеси 25 об·% H_2O и 75 об·% диоксана; данные сведены в таблицы. В одной из прежних работ (РЖХим, 1954, 21491) отмечалось, что отрицательные логарифмы констант образования pK_{f_1} для комплексов металлов с β-дикетонами приближенно являются линейной функцией электроотрицательности металла; показано, что такое же соотношение проявляется и для других аддендов, образующих внутрикомплексные соединения с ионами Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} и Ca^{2+}. Угловые коэфф. этих прямых зависят от природы аддэнда; они имеют наибольшее значение для аддендов, образующих связи через два атома N (напр., для этилендиамина), и наименьшее — для аддендов, образующих связи через два атома O (напр., для салицилового альдегида). В р-рах существуют различные типы внутрикомплексных соединений двухвалентных металлов: с Ch образуются MCh^{2+} и MCh_2^{2+}, с HCh—MCh^+, MCh_2 и MCh_3^-, с H_2Ch — MCh и MCh_2^{2-}, с H_3Ch — MHCh и MCh^- (M обозначает ион металла, а Ch — адденд, образующий цикл во внутрикомплексном соединении).

Часть X. Используя высказанные ранее соображения (Walsh A. D., J. Chem. Soc., 1948, 398), авторы приходят к выводу, что прочность связи в газообразных в-вах зависит главным образом от трех факторов: а) произведения относительных электроотрицательностей (Э) партнеров X_a и X_b; б) дипольного характера связи, определяемого разностью $X_a — X_b$; рост $X_a—X_b$ уменьшает прочность связи; в) эффекта расталкивания ядер; в случае весьма электроотрицательных атомов (N, O) он может влиять сильнее, чем фактор а и уменьшать «эффективную» электроотрицательность (ЭЭ). Учитывается влияние характера гибридизации на Э (Паулинг. Природа хим. связи, 1947). Предположено, что характеристич. Э растет в порядке —N< (напр., амины), >N (напр., пиридин), —N=N— и —O⁻, —O— и =O; вследствие роста отталкивания ядер, способность этих атомов координироваться ионами металлов с высокой Э должна падать в том же порядке. В полярной среде прочность присоединения адденда уменьшается и зависит от отношения конц-ий р-рителя и адденда и отношения их ЭЭ. Мерой ЭЭ адденда может служить сродство к протону, которое растет в ряду (Cordy W., Stanford S. C., J. Chem. Phys., 1940, 8, 170): нитросоединения < сложные эфиры < альдегиды и кетоны < эфиры < амины. Если энтропия р-ции мала, то $RT \ln K_f$ (K_f — константа образования) может служить для измерения прочности связи. Следовательно, $\ln K_f = f[X'_m X_c, (X'_m — X_c), \psi_0]$, где X'_m — Э иона металла при данной гибридизации, X_c — ЭЭ образующего внутрикомплексную связь адденда при данной гибри-

дизации, ψ_0 — член, учитывающий эффект расталкивания ядер. Для связывания одного и того же аддендa рядом ионов металлов $\Delta \lg K_f = f(X'_m)$, так как ψ_0 зависит главным образом от X_c. X'_m является функцией произведения $X_m V_m$, где X_m — характеристич. Э металла, а V_m — параметр, пропорциональный степени окисления металла. Использованы литературные данные для первых констант образования K_{f_1} комплексов Ca, Mg, Mn, Co, Zn, Ni и Cu с NH_3 и двадцатью семью аддендами в смеси диоксан-вода с 75 об.% диоксана. Зависимость $\lg K_{f_1}$ для комплексов ряда металлов с данным аддендом от $\lg K_{f_1}$ комплексов тех же металлов с NH_3 в водн. р-ре выражается прямой линией; менее четка зависимость от X_m. Угловые коэфф. прямых для разных аддендов зависят от их природы; в частности, они зависят от X_c, которая может рассматриваться как функция координационной емкости аддендa (N), характеристич. значения Э координируемого атома (X_α) и среднего эффекта индуктивного влияния на этот атом (X_I). Для зависимости $\lg K_{f_1}$ в водн. р-рах комплексов металлов с NH_3, этилендиамином, диэтилентриамином и триэтилентетрамином от $\lg K_{f_1}$ комплексов с NH_3 получены прямые линии с отношением угловых коэфф., близким к 1 : 2 : 3 : 4, т. е. к отношению величин N. Величины $\lg K_{f_1}$ для комплексов с азосоединениями типа: *о*-O^--*м*-$RC_6H_3N = NC_6H_4O^-$-*о*, где R = H, Cl, NO_2, линейно зависят от $\lg K_{f_1}$ для случая R = H; для этих случаев N и X_α постоянны, изменяется X_I; угловые коэфф. указывают на незначительное уменьшение устойчивости комплекса при увеличении Э заместителя R. Сопоставление зависимости [$\lg K_{f_1}$ для Ni — — $\lg K_{f_1}$ для Mg] от $\lg K_{f_1}$ для Ni дает представление об относительных величинах X_α для разных аддендов; порядок изменения их соответствует предположенному. Линейная зависимость $\lg K_{f_{\text{средн.}}}$ комплексов одного и того же металла с разными β-дикетонами от рK аддендa объясняется ролью расталкивания ядер; угловые коэфф. этих прямых растут в ряду Ba < Ni < Cu, т. е. с возрастанием Э металла. Часть VIII см. РЖХим, 1955, 54897. И. Р.

3654. Изучение координационных соединений. XI. Константы образования комплексов некоторых трехвалентных металлов и четырехвалентного тория с ацетилацетонат-ионом. Айзатт, Фернелиус, Хас, Блок [Studies on coördination compounds. XI. Formation constants of some tervalent ions and the thorium (IV) ion with the acetylacetonate ion. Izatt Reed M., Fernelius W. Conard, Haas C. G., Jr, Block B. P.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 170—174 (англ.)

Ступенчатые термодинамич. константы образования (K_{f_n}) комплексов ряда 3-валентных металлов и Th (4+) с ацетилацетоном вычислены из результатов потенциометрич. титрования р-ром NaOH соответствующих водн. р-ров. На гидролиз солей вводилась поправка, если гидролиз не подавлялся (как в случае Th^{4+}, Ga^{3+} и Al^{3+}) добавлением стандартного р-ра $HClO_4$. Значения $\lg K_{f_1}$, $\lg K_{f_2}$ и $\lg K_{f_3}$ для ацетилацетонатных комплексов при 30° равны соответственно: La^{3+} 5,1; 3,8; 2,9; Nd^{3+} 5,6; 4,3; 3,2; Sm^{3+} 5,9; 4,5; 3,2; Eu^{3+} 6,1; 4,6; 3,4; Y^{3+} 6,4; 4,7; 2,8; Sc^{3+} 8,0; 7,2; —; In^{3+} 8,0; 7,1; —; Al^{3+} 8,6; 7,9; 5,8; Ga^{3+} 9,5; 8,4; 5,7; Fe^{3+} 9,8; 9,0; 7,4. Значения $\lg K_{f_n}$ ацетилацетонатных комплексов Th (4+) при 30° равны соответственно 8,8; 7,4; 6,3 и 4,2. Величины $\lg K_{f_1}$ для комплексов 2- и 3-валентных металлов линейно возрастают с величиной электроотрицательности металла. При этом прямая для M (3+) проходит выше прямой для M (2+) и почти параллельна ей. Точка для Th (4+) лежит значительно выше прямой для M (3+). Величины $\lg K_{f_1}$ находятся также в линейной зависимости от 2-го ионизационного потенциала для 2-валентных и от 3-го ионизационного потенциала для 3-валентных металлов. Значения $\lg K_{f_1}$ для ацетилацетонатов редкоземельных элементов линейно возрастают с величиной их порядкового номера, причем разность $\lg K_{f_1}$ для соседних элементов сохраняет почти постоянное значение. Н. П.

3655. Изучение координационных соединений. XII. Вычисление термодинамических констант образования при меняющейся ионной силе. Айзатт, Хас, Блок, Фернелиус (Studies on coördination compounds. XII. Calculation of thermodynamic formation constants at varying ionic strengths. Izatt Reed M., Haas Charles G., Jr, Block B. P., Fernelius W., Conard), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12, 1133—1136 (англ.)

Для вычисления коэфф. активности ионов, образующих ацетилацетонатные комплексы, использовано ур-ние Дебая—Гюккеля; для междуионного расстояния a^0 принято значение 10А. Потенциометрич. измерения с р-рами, содержащими перхлораты Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pr^{3+}, или Ce^{3+}, и ацетилацетон, проведены при 30° и различной ионной силе (от 0,002 до 0,24). Вычислены концентрационные константы устойчивости образующихся комплексов, а затем с использованием значений коэфф. активности найдены термодинамич. константы. Значения последних, вычисленные по данным для различной ионной силы, сохраняют удовлетворительное постоянство. Найдены средние значения $\lg K_{f_1}$, $\lg K_{f_2}$ и $\lg K_{f_3}$ соответственно для комплексов следующих металлов с ацетилацетоном: Zn^{2+} 4,98 ± 0,05; 3,83 ± ± 0,07; —; Ni^{2+} 5,92 ± 0,05; 4,46 ± 0,11; —; Ce^{3+} 5,28 ± 0,11; 3,98 ± 0,20; —; Pr^{3+} 5,43 ± 0,13; 4,13 ± 0,10; 2,96 ± 0,13. К. Я.

3656. Изучение координационных соединений. XIII. Константы образования соединений двухзарядных ионов металлов с ацетилацетонат-ионом. Айзатт, Фернелиус, Блок (Studies on coördination compounds. XIII. Formation constants of bivalent metal ions with the acetylacetonate ion. Izatt Reed M., Fernelius W. Conard, Block B. P.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, 80—84 (англ.)

Из результатов потенциометрического титрования щелочью смесей перхлоратов ряда двухвалентных металлов с ацетилацетоном вычислены следующие средние значения логарифмов констант равновесия K_1 и K_2, соответствующих процессам $M^{2+} + Ac^- \rightleftarrows MAc^+$ и $MAc^+ + Ac^- \rightleftarrows MAc_2$ при 30° (Ac — анион ацетилацетоната): Cu^{2+} 8,22; 6,71; Be^{2+} 7,83; 6,71; UO_2^{2+} 7,73; 6,38, Co^{2+} 5,40; 4,11; Fe^{2+} 5,07, 3,60; Mn^{2+} 4,18, 3,07; Cd^{2+} 3,83, 2,76; Mg^{2+} 3,63, 2,54. При 30° и ионной силе 0,5 величина $\lg\{[HgAc_2]/[Hg^{2+}][Ac^-]^2\} = 21,6$ при конц-ии Cl^- от 0,20 до 0,50 *М*. Для исследованных ионов, кроме UO_2^{2+}, Be^{2+} и Hg^{2+}, существует прямая пропорциональность между $\lg(K_1 \cdot K_2)$ и электроотрицательностью ионов металлов (использованы данные Haissinsky, J. phys. et radium, 1946, 7, 7) или вторым ионизационным потенциалом газообразных атомов. Устойчивость комплексных ионов Be и Hg выше ожидаемой по этим зависимостям. Устойчивость ацетилацетоновых комплексов возрастает в ряду Ba < Sr < < Ca < Mg < Cd < Zn < Be < Hg. Обсуждена связь

устойчивости комплексов с радиусом и строением электронной оболочки центрального атома. И. Р.

3657. **Спектрофотометрическое исследование комплекса трехвалентного железа с диметилглиоксимом.** **Сундарам, Шарма, Банерджи** (Spectrophotometric study of ferric dimethylglyoxime complex. Sundaram A. K., Scharma Hari D., Banerjee S.), Current Sci, 1955, **24**, № 3, 82—83 (англ.)

На образование комплекса Fe (3+) с диметилглиоксимом (I) указывает то, что соли Fe (3+) не осаждаются в присутствии I при больших значениях pH. УФ-спектр поглощения с максимумом при 320 *mμ*, характерный для комплекса Fe(3+) с I и отличный от соответствующего комплекса Fe (2+), снят в спирт. р-ре, содержащем $FeCl_3$, I и NH_3. Во избежание осаждения $Fe(OH)_3$ р-р содержал большой избыток I. Поглощение комплекса подчиняется закону Бера. И. С.

3658. **Изучение комплексообразования салициламида с уранил-ионом и колориметрический метод определения урана.** **Чакрабурти, Сен, Рай** (A study of the complex formation of salicylamide with uranyl ion and a colorimetric method for the estimation of uranium. Chakraburtty Amiya Kumar, Sen Debabrata, Ray Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1953, **30**, № 7, 491—495 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования с измерением pH установлено, что UO_2^{2+} образует с салициламидом (HSal) комплекс $[UO_2Sal_2]$. В результате исследования р-ров методом Бьеррума установлено, что р-ция между UO_2^{2+} и HSal протекает в 2 стадии: $UO_2^{2+} + HSal \rightleftarrows [UO_2Sal]^+ + H^+$ (1) и $[UO_2Sal]^+ + HSal \rightleftarrows [UO_2Sal]_2 + H^+$ (2). Для ступенчатых констант нестойкости найдены значения $pK_1 = 6{,}40$; $pK_2 = 4{,}97$ и для полной константы нестойкости $pK = 11{,}37$. Желтый р-р комплекса может использоваться для колориметрич. определения U. Чувствительность метода $\sim 2\gamma$. Д. Т.

3659. **Физико-химическое изучение комплекса иона серебра с гистидином в нейтральной среде.** **Валлада-Дюбуа** (Étude physicochimique d'un complexe de l'ion argent et de l'histidine en milieu neutre. Valladas-Dubois Suzanne), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 2, 164—166 (франц.)

В зависимости от pH р-ра, гистидин (I) существует в р-ре в четырех формах: HAH_2^{2+}, HAH^+, AH и A^-, где A^- — анион I. Взаимодействие I с Ag^+ изучено при pH 5,5—7, когда форма AH преобладает над A^-. В результате применения метода непрерывных изменений при измерении светопоглощения установлено образование комплексного иона $[Ag(AH)_2]^+$ с константой нестойкости $K = 0{,}70 \cdot 10^{-7}$. Из измерений pH р-ров показано методом функций образования Бьеррума (Maley L. E., Mellor D. P., Austral. J. Scient. Res., 1949, **A2**, 579; Kroll H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2034), что образуется только $[Ag(AH)_2]^+$; при ионной силе 0,45 константа нестойкости $K = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$. Отличие от приведенного выше значения объяснено влиянием ионной силы р-ра. И. Р.

3660. **Система бериллий — лимонная кислота. II. Исследование методом ионного обмена.** **Фелдман, Торибара, Хавилл, Нейман** (The beryllium — citrate system. II. Ion-exchange studies. Feldman Isaac, Toribara T. Y., Havill Jean R., Neuman W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 878—881 (англ.)

Методом ионного обмена (Schubert J., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 114) с применением смол дауэкс-50 и дауэкс-1 изучено образование комплексов в системе Be — лимонная к-та (H_3Cit) при 34° и ионной силе 0,15. Относительные конц-ии Be определялись с помощью радиоактивного Be^7 описанным ранее способом (Feldman I., Havill J. R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2337). При pH 3—4 в системе образуются комплексы BeH_2Cit^+, $BeHCit^0$, $BeCit^{-1}$, константы нестойкости которых равны соответственно $4 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-5}$. При pH>4 начинается образование многоядерных комплексов, содержащих различное кол-во к-ты и диссоциирующих по ур-нию: $\{Be_2(HCit)_2\}^0 \rightleftarrows \{Be_2HCit\}^{2+} + HCit^{2-}$. Комплексы, образующиеся при pH > 7, имеют заряд более отрицательный чем —1. И. С.

3661. ***Цис-транс*-изомеризация $[Co(En)_2Cl_2]Cl$ в 2-метоксиэтаноле.** **Тримбл** (The *cis-trans* isomerisation of $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ in 2-methoxyethanol. Trimble R. F., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6321—6322 (англ.)

Кинетика изомеризации *цис*-$[Co(En)_2Cl_2]Cl$ в 2-метоксиэтанольном р-ре в более устойчивую *транс*-форму изучена спектрофотометрически при $\lambda = 530$ *mμ*. Вслед за этой р-цией протекает более медленная р-ция *транс*-изомера с р-рителем, природа которой осталась невыясненной. С метанолом *транс*-изомер не реагирует. Изомеризация является р-цией первого порядка; скорость ее не зависит от ионной силы р-ра. Константы скорости при 30, 38, 44 и 50° соответственно равны (в единицах 10^{-3} мин.$^{-1}$) 1,04; 2,68; 5,58 и 9,05. Энергия активации равна $21{,}3 \pm 2{,}7$ *ккал/моль*; предэкспоненциальный фактор равен $(2{,}8 \pm 0{,}5) \cdot 10^{15}$ мин.$^{-1}$, т. е. значительно больше найденного ранее (РЖХим, 1956, 639, 640) для метанольного р-ра. И. Р.

3662. **О различии в поведении геометрических изомеров кобальтиамминов. I. Взаимодействие солей *цис*- и *транс*-динитротетрамминкобальта с галогеноводородными кислотами.** **Аблов А. В., Лобанов Н. И.**, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 127—132

Изучалось взаимодействие *цис*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ (флаво-соль) (I) и *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ (кроцео-соль) (II) с HBr. При нагревании II с HBr замещается только одна NO_2-группа с образованием катиона $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]^+$. Разб. HBr дает с хорошим выходом $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br$, 25%-ная HBr — полибромид состава $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br \cdot Br_2$ (коричнево-красные кристаллы). При действии конц. HBr на I получается полибромид *транс*-дибромотетрамминкобальта $[Co(NH_3)_4Br_2]Br \cdot Br_2$ (черно-коричневые кристаллы). При действии разб. HBr на I происходит вытеснение только одной NO_2-группы и выпадает $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br \cdot H_2O$ (мелкие розово-красные пластинки). Соединение теряет воду при 90—100°. Действие HBr на I и II протекает согласно требованию закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. Во флаво-солях две нитрогруппы взаимодействуют с HBr, в отличие от HCl, не одновременно, а независимо друг от друга, как этого и требует закономерность *транс*-влияния. Сравнивая легкость замещения первой NO_2-группы в I и II, видно, что р-ция в II протекает значительно легче, чем в I, т. е. связь NO_2-группы с Co в II ослаблена вследствие сильного *транс*-влияния второй NO_2-группы, находящейся в *транс*-положении к первой. При действии конц. HJ на I и II происходит восстановление Co (3+) в Co (2+). При действии разб. HJ выпадают труднорастворимые флаво- и соответственно кроцео-полииодиды. А. А.

3663. **О хроматографическом расщеплении рацематов. I. Оптически активные комплексы кобальта с дитиокислотами.** **Кребс, Раше** (Über die chromatographische Spaltung von Racematen. I. Optisch aktive Kobaltkomplexe von Dithiosäuren. Krebs H., Rasche R.), Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, **276**, № 5—6, 236—246 (нем.)

Описаны синтез и хроматографическое расщепле-

ние ряда рацемич. внутрикомплексных солей Co(3+) и дитиокислот. Комплекс дитиокарбоната Co (3+) с *l*-борнеолом расщеплен на диастереометры хроматографированием в колонке из Al_2O_3 с применением смеси бензил-лигроин (1 : 12) с последующей фракционной кристаллизацией полученных фракций. Найдены значения молекулярного вращения от —1200° до —14 000°. Период полурацемизации (ПП) при 60° равен 2 час. Разделить комплекс дитиокарбоната Bi с *l*-борнеолом таким путем не удалось. Комплексы дитиокарбоната Co (3+) с β-оксиэтансульфонатом калия и дитиокарбамината Co (3+) с 4-метиламинофенолом легко хроматографировались на крахмале соответственно в водн. и аммиачном р-рах с 50- и 150-кратным избытком крахмала. Получены значения молярного вращения $[M]_{538}$ = — 21 600, + 21 100 и — 16 500, +19 100°. ПП равны соответственно 5 и 4 дням. Комплекс Co с α-тригликоколем и триэтилендиаминкобальтихлорид также разделялись на крахмале, последний на 10% за одно прохождение. ПП равны соответственно 2 час. при 100° и 12 час. при 120°. Сравнение ПП показывает, что скорость рацемизации комплексов Co (3+) с 4-членными циклами сходна со скоростью рацемизации комплексов Co, в которых адденды склонны к обмену при хим. р-циях. Д. К.

3664. Кондуктометрическое исследование осаждения солей одновалентной ртути феррицианидом калия. Саксена, Бхаргава [Konduktometrische Untersuchung der Fällung von Quecksilber(I)-salzen mit Kaliumhexacyanoferrat (III). Saxena Ram Sahai, Bhargava B. P.], Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **276**, № 3—4, 204—207 (нем.)

Проведены опыты по кондуктометрич. титрованию р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ р-ром $Hg_2(NO_3)_2$, а также по обратному титрованию. В первом случае кривые титрования имеют одну эквивалентную точку (ЭТ), соответствующую образованию $K(Hg_2)[Fe(CN)_6]$. При обратном титровании получены 2 точки перегиба, соответствующие образованию $(Hg_2)_3[Fe(CN)_6]_2$ и $K(Hg_2)[Fe(CN)_6]$. Из полученных кривых следует, что при прямом и обратном титровании в водн. среде ЭТ несколько смещена по сравнению с теоретич. значением. Это явление, по мнению авторов, связано с адсорбцией ионов Hg_2^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ образовавшимся осадком. При увеличении содержания C_2H_5OH в р-ре ЭТ приближается к теоретич. значению. Н. М.

3665. Изучение осаждения и получение некоторых гексахлоро- и гексабромотитанатов органических оснований. Хеги (Etude de la précipitation et de l'obtention de quelques hexachloro- et hexabromotitanates de bases organiques. Haegi Willy), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 490—494 (франц.)

Гексахлоро- и гексабромотитанаты получают взаимодействием эквимолярных хлороформных р-ров галогенидов Ti и галогенидов органич. оснований. Смесь р-ров встряхивают в течение 2 час., отфильтровывают осадок без доступа влаги, промывают его $CHCl_3$ и высушивают в токе сухого воздуха и затем в течение 2 дней в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. При смешении различных объемов 0,34 *M* $TiCl_4$ (**I**) и 0,34 *M* хлоргидрата диметиламина при конц-ии **I** в смеси $< \sim 20$ мол.% образуется кристаллич. осадок, которому автор приписывает состав $TiCl_4 \cdot 3(CH_3)_2NH_2Cl \cdot CHCl_3$ (**II**). Дальнейшее повышение молярной конц-ии **I** до 33,3% ведет к повышению относительного содержания Cl^- в осадке. Из р-ра с молярной конц-ней **I** от 33,3 до 85% выпадает желтый осадок $(TiCl_6)[(CH_3)_2NH]_2$ (**III**), в отличие от **II** кристаллизующийся без р-рителя. В системе **I** — диэтиламмонийхлорид — $CHCl_3$ при конц-ии **I** от 6 до 70 мол.% образуется гексахлоротитанат, аналогичный **III**. Аналогичное **II** соединение выделить не удалось. Взаимодействием хлороформных р-ров $TiBr_4$ (**IV**) и диэтиламмонийбромида при конц-ии **IV** от 8,5 до 60 мол.% выделен гексабромотитанат диэтиламмония. Смешением теоретич. кол-в хлороформных р-ров тетрагалогенидов Ti и галогенидов органич. оснований получены, кроме того, гексахлоротитанаты триметиламмония, триэтиламмония, тетраэтиламмония и этиланилина и гексабромотитанаты триэтиламмония и хинолина. Из нитробензольных р-ров выделен гексахлоротитанат бензилпиридина. Как правило, гексахлоро- и гексабромотитанаты — кристаллич. в-ва, первые — желтого, вторые — красного цвета. Они не растворимы в инертных р-рителях и разлагаются под действием атмосферной влаги, безводных спирта и ацетона. Комплексы триэтиламмония, анилина и хинолина растворяются при нагревании в нитробензоле. Взаимодействием р-ров **I** и хлористого анилина в спирте, насыщенном хлористым водородом, выделено два комплекса: $TiCl_4 \cdot 4C_6H_5NH_3Cl$ и $TiCl_6(C_6H_5NH_3)_2$. Они образуются при конц-ии **I** в смеси соответственно 9—20 мол. % и 35—75%. Н. П.

3666. Изучение осаждения некоторых смешанных хлоробромотитанатов в хлороформных растворах. Хеги (Etude de la précipitation de quelques chlorobromotitanates mixtes en milieu chloroformique. Haegi Willy), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 494—498 (франц.)

Длительным перемешиванием смеси 0,47 *M* р-ров $TiCl_4$ и диэтиламмонийбромида в $CHCl_3$ получены хлоробромотитанаты состава $TiCl_{6-x}Br_xM_2$, где *x* изменяется от 0 до 6. С увеличением атомной доли $(АД)_{Cl}$ в р-ре от 0,23 до 0,67 АД хлора в осадке остается неизменно равной 0,66 ($АД_{Cl} = Cl/(Cl + Br)$). Образующийся в этом интервале конц-ий оранжево-красный осадок представляет собой тетрахлородибромотитанат диэтиламмония $(TiCl_4Br_2)[(C_2H_5)_2NH_2]_2$. При более высоких значениях $АД_{Cl}$ в р-ре образуются смешанные титанаты с таким же относительным содержанием Cl (0,66—0,95), как и в самом р-ре. Все исследованные осадки содержат ∼3 молекулы амина на 1 атом суммы галогенов. Смешанные хлоробромотитанаты очень чувствительны к действию влаги воздуха; все они плавятся с разложением. Аналогичные продукты с аналогичными закономерностями образования получены при взаимодействии хлороформных р-ров $TiCl_4$ и тетраэтиламмонийбромида. При взаимодействии 0,465 и 0,100 *M* р-ров $TiBr_4$ и диэтиламмонийхлорида получен ряд смешанных гексахлоробромотитанатов. Последние содержат не более 4% Br (в ат. % от общего содержания галогена), если $АД_{Br}$ в р-ре не превышает 0,40. С дальнейшим увеличением $АД_{Br}$ в р-ре его содержание в осадке быстро возрастает. Состав образующихся осадков не зависит от конц-ий реагирующих в-в, но зависит только от их отношения. Аналогичные результаты были получены при взаимодействии TiBr с тетраэтиламмонийхлоридом. На основании рентгенографич. изучения гексахлоротитаната, гексабромотитаната и смешанных хлоробромотитанатов автор приходит к заключению, что последние представляют собой смешанные кристаллы. Н. П.

3667. Исследование причины неосаждения в некоторых условиях небольших количеств свинца сероводородом. Новые комплексные соединения свинца. Спаку, Лупан (Cercetări asupra cauzei neprecipitării cu hidrogen sulfurat micilor cantităţi de plumb în anumite condiţii. Noi combinaţii complexe de plumb. Spacu G., Lupan Sanda), Comun. Acad. R. P. R., 1955, **5**, № 3, 555—560 (рум.; резюме русс., франц.)

Путем обработки р-рами $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ слабокислых разб. р-ров, в которых ионы свинца

более не осаждаются H_2S, выделены соединения $[PbCl_3]_3[Co(NH_3)_6]$ и $[PbCl_3]_3[Cr(NH_3)_6]$. По мнению авторов, в разб. солянокислых р-рах ионы свинца имеют комплексную форму $[PbCl_3]^-$ и не разлагаются H_2S с образованием PbS. В. Ш.

3668. **О видоизменении метода функций образования для изучения комплексов металлов с аминокислотами.** **Кюршо** (Sur une modification de la méthode de la fonction de formation dans le cas de l'étude des complexes métalliques des acides aminés. Curchod Jean). C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 303—305 (франц.)

Метод функций образования Бьеррума видоизменен с учетом того, что аминокислота может существовать в р-ре в четырех разных формах и того, что комплексы могут образоваться двумя разными ионами: биполярным ионом $R^{\pm}$ и отрицательным R^-. Приведены выражения для функций образования и конц-ий ионов и указаны методы вычисления констант равновесия. И. Р.

3669. **О свойствах и синтезе некоторых урансодержащих минералов.** **Биньян** (Sur les propriétés et les synthèses de quelques minéraux uranifères. Bignand Claude), Bull. Soc. franç. minéral. cristallogr., 1955, **78**, № 1—3, 1—26 (франц.)

Изучены условия образования и свойства урансодержащих минералов: янтинита, скупита, беккерелита, фурмарерита, кюрита, ванденбрандеита, циппеита, уранопилита, парсонсита и ренардита. Осуществлен синтез этих минералов различными методами в запаянной трубке и при разных т-рах, уточнен их хим. состав и определены физ.-хим. и кристаллооптич. свойства. Т. Ш.

3670. **О механизме термического разложения иодида натрия под действием метафосфата натрия.** **Салих-Хисар** (Sur le mécanisme de la décomposition thermique de l'iodure de sodium sous l'action du métaphosphate de sodium. Salih Hisar Remziye, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 229—231 (франц.)

Изучался механизм термич. разложения NaJ в присутствии эквимолярных кол-в $NaPO_3$. Процесс, который, как было показано ранее (Bull. Soc. chim. France, 1952, **19**, 308), описывается суммарным ур-нием: $2NaX + Na_2P_2O_6 + {}^1/_2O_2 \rightarrow Na_4P_2O_7 + X_2$ (X = F, Cl, Br, J), по мнению автора, осуществляется за счет последовательных р-ций: $2NaJ + Na_2P_2O_6 + {}^1/_2O_2 \rightarrow Na_4P_2O_7 + J_2$ (1); $2NaJ + Na_4P_2O_7 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2Na_3PO_4 + J_2$ (2); $2Na_3PO_4 + Na_2P_2O_6 \rightarrow 2Na_4P_2O_7$ (3). Аргентометрич. титрованием показано, что при 500° образуется продукт присоединения NaJ к метафосфату, не дающий при растворении иона J^-, а также аналогичные соединения с NaBr и NaCl. При т-рах $< 600°$ идет, в основном, р-ция (1), а выше 600° — также и р-ция (2), при этом скорость разложения растет. KJ и, особенно, CaJ_2 в смеси с метафосфатом разлагаются быстрее, чем NaJ. Пары воды ускоряют р-цию. И. С.

3671. **Действие газообразного аммиака на нитрат магния и его дигидрат.** **Хёйбель** (Action du gaz ammoniac sur le nitrate de magnésium anhydre et sur son bihydrate. Heubel Joseph), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 2, 244—248 (франц.)

При пропускании тока NH_3 над $Mg(NO_3)_2$ образуется $Mg(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$ (I), легко теряющий NH_3 даже при комнатной т-ре. Р-ция экзотермична и сопровождается увеличением объема твердой фазы. I кристаллизуется в гранецентрированной куб. решетке с *a* 11 Å. Термогравиметрич. кривая показывает, что разложение I при нагревании в токе NH_3 выше 110° приводит к образованию $Mg(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ (II), а нагревание выше 170° сопровождается образованием $Mg(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ (III), разлагающегося по схеме: $Mg(NO_3)_2 \cdot 2NH_3 = MgO + 3H_2O + 2N_2O$. Выше 300° разложение идет исключительно с образованием MgO. Продукт нагревания до 400° представляет собой чистую MgO. Кривая потери NH_3 в вакууме при 0° имеет перегиб, соответствующий образованию II, который, теряя в вакууме при 42° NH_3, дает III. Рентгенографич. и термогравиметрич. изучение взаимодействия $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и NH_3 позволяет сделать вывод, что р-ция протекает по схемам: $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4NO_3 + Mg(OH)_2$; $2NH_4NO_3 + Mg(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftarrows Mg(NO_3)_2 \cdot 6NH_3 + 2H_2O$. Длительное пропускание NH_3 полностью сдвигает равновесие в сторону образования I. Взаимодействие водяного пара с $Mg(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ приводит к образованию $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Существование соединений $Mg(NO_3)_2$ с 6 и 2 молекулами NH_3 и H_2O, устойчивость гидратов и аммиакатов, трудность превращения соли, наименее богатой NH_3 и H_2O, в $Mg(NO_3)_2$ — все это, по мнению автора, свидетельствует о существовании аналогии между аммиакатами и гидратами $Mg(NO_3)_2$. Н. К.

3672. **Осаждение гидроокиси цинка щелочами и растворимость гидроокиси цинка в водном растворе аммиака.** **Венкатесварлу** (Precipitation of zinc hydroxide with alkali and its solubility in aqueous ammonia. Venkateswarlu K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1953, **30**, № 1, 30—32 (англ.)

Изучалось осаждение $Zn(OH)_2$ из р-ра $ZnSO_4$ при постепенном прибавлении р-ра NaOH при 30°. Установлено, что сначала осаждается основной сульфат Zn вместе с различными кол-вами $Zn(OH)_2$. После добавления 80% рассчитанного кол-ва NaOH цинк полностью выделяется из р-ра; дальнейшее прибавление NaOH приводит к превращению осажденного основного сульфата в $Zn(OH)_2$. Растворимость $Zn(OH)_2$ в р-ре NH_3 зависит от кол-ва NaOH, использованной для осаждения, и максимум растворимости наблюдается у осадка $Zn(OH)_2$, образованного прибавлением 80% рассчитанного кол-ва NaOH. Д. Т.

3673. **Термическое разложение нитрита кадмия. Часть I. Разложение в вакууме и на воздухе.** **Дипали, Дани** (Thermal decomposition of cadmium-nitrite. Part I: Decomposition in vacuo and in air. Dipali N. L., Dani V. R.), J. Univ. Bombay, 1954, **23**, № 3, 21—28 (англ.)

Изучалось разложение $Cd(NO_2)_2$ при нагревании до 150—230° в течение 30 мин.— 3 час. в вакууме и на воздухе. При разложении $Cd(NO_2)_2$ образуются CdO и $Cd(NO_3)_2$ и выделяются NO, N_2O_3 и NO_2 в различных отношениях в зависимости от т-ры, длительности нагревания и величины исходной навески. Авторы считают, что при разложении $Cd(NO_3)_2$ в вакууме вначале идет р-ция $Cd(NO_2)_2 \rightarrow CdO + NO + NO_2$. Образующийся NO_2 реагирует с неразложившимся нитритом: $Cd(NO_2)_2 + 2NO_2 \rightarrow Cd(NO_3)_2 + 2NO$. Часть NO_2 не успевает прореагировать и выделяется, а также образует N_2O_3 с NO. В присутствии воздуха идет также р-ция $NO + NO_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2NO_2$, и кол-во NO_2 в газах и $Cd(NO_3)_2$ в остатке увеличивается. И. С.

3674. **Термокинетика регидратации продуктов регулируемого термического разложения различных тригидратов окиси алюминия. Сообщение I.** **Кальве, Тибон** (Thermocinétique de la réhydratation des produits de la décomposition thermique ménagée de divers trihydrates d'alumine. Note 1. Calvet Édouard, Thibon Honoré), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11-12, 1343—1346 (франц.)

В микрокалориметре, описанном ранее (Calvet E., C. r. Acad. sci., 1948, **226**, 1702), сняты кривые выделения тепла при гидратации в соприкосновении с водой при 35° различных препаратов активированной окиси алюминия (I) и рентгенографически определены струк-

туры получаемых продуктов. Изучены препараты I, полученные из разных тригидратов Al_2O_3 и активированные в разных условиях. На калориметрич. кривых имеются, как правило, два максимума, соответствующие адсорбции H_2O и хим. гидратации с образованием байерита. Активирование в вакууме дает препараты I, которые гидратируются легче, чем полученные на воздухе. Увеличение т-ры активирования снижает способность I к регидратации. Так же действует нагрев на воздухе при 350—450° высокоактивных образцов I, полученных в вакууме при 180—200°. И. С.

3675. Кинетика дегидратации некоторых силикатов. **Сабатье** (Cinétique de la déshydratation de quelques silicates. Sabatier G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 1, 60—64 (франц.)

С помощью термовесов сняты кривые зависимости степени дегидратации r от времени t при постоянной т-ре θ для талька (I), каолинита (II), пирофиллита (III) и мусковита (IV). Кривые $r(t)$ для I и II сходны между собой и отличаются от кривых для III и IV. При дегидратации I и II происходят местные изменения кристаллич. решетки, и кинетика процесса описывается ур-нием р-ции первого порядка. При дегидратации III и IV кристаллич. решетка лишь деформируется, и молекулы воды диффундируют из кристалла. Зависимости $r(t)$ для каждого минерала при разных θ ложатся на одну кривую, если только для каждой θ изменить масштаб по оси t в K раз, причем $K = k_0 \exp(-a\theta)$, где k_0 и a — постоянные. По изменению скорости дегидратации с θ определена энергия активации для I, II, III и IV соответственно 95, 44, 50, 94 *ккал/моль*. По кривым $r(t)$ рассчитан ход дегидратации при равномерно увеличивающейся т-ре. Опыты по дегидратации III при скорости нагрева 300° в 1 час подтверждают теоретич. расчеты. И. С.

3676. О реакциях окисления и восстановления окислов и гидроокисей титана в различных средах. **Пти, Пуассон** (Sur les réactions d'oxydation et de réduction des oxydes et des hydroxydes titaniques dans divers milieux. Petit Jean, Poisson Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 3, 312—314 (франц.)

Установлено, что окислительное и восстановительное действие окислов или гидроокисей Ti на некоторые органич. в-ва непосредственно связано со степенью гидратации окислов Ti и зависит от присутствия гидроксильных групп. В водн. среде переход Ti^{4+} в Ti^{3+} протекает под действием органич. восстановителей (формальдегида, глицерина, альдегидов и т. п.) на свету или при действии УФ-света. При низких pH (0—1) или в присутствии ионов F^- р-ция не имеет места. Подсушенная при 105° гидроокись Ti в безводн. средах вызывает окрашивание бесцветных производных красителей трифенилметанового ряда. В присутствии окиси Ti р-ция протекает медленнее. Органич. в-ва, способные к образованию перекисей, вызывают появление желто-оранжевой окраски вследствие образования перекисных соединений Ti, которые, в свою очередь, оказывают окислительное действие на окружающую органич. среду. Н. К.

3677. Реакция хлорамина с аммиаком в чистой воде и в других растворителях. **Сислер, Ботман, Нет, Смит, Шелман, Келмерс** (The chloramine-ammonia reaction in pure water and in other solvents. Sisler Harry H., Boatman Claude E., Neth Floyd T., Smith Robert, Shellman Richard W., Kelmers Donald), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3912—3914 (англ.)

Получение N_2H_4 из NH_2Cl и NH_3 в отсутствие связанной щелочи исследовано в следующих р-рителях: воде, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$ и целлосольве. В насыщ. р-р NH_3 при 0° пропускался NH_2Cl до нужной конц-ии. Реакционная смесь выдерживалась при комнатной т-ре и анализировалась на содержание N_2H_4 и Cl^-. В водн. р-ре р-ция заканчивается за $\sim$5 мин. Уменьшение исходной конц-ии NH_2Cl от 0,25 до 0,025 *M* вызывает увеличение выхода N_2H_4 от 30 до 80%. В целлосольве выход N_2H_4 максимален ($\sim$22%) при выдерживании реакционной смеси в течение 1 часа при 25°; изменение исходной конц-ии NH_2Cl слабо влияет на выход N_2H_4. В C_2H_5OH в двух опытах получен выход N_2H_4 14,1 и 33,7%. В $(C_2H_5)_2O$ обнаружены лишь следы N_2H_4. Гидразин получен также при пропускании разб. азотом Cl_2 в насыщ. водн. р-р NH_3 после выдерживания реакционной смеси в течение 48 час. при комнатной т-ре. В зависимости от исходной конц-ии Cl_2 в р-ре выход N_2H_4 изменяется от 3,7 до 18,4%. Авторы считают, что NH_2Cl является промежуточным продуктом в синтезе N_2H_4 по Рашигу. В. Р.

3678 К. Актиниды. **Сиборг, Кац** [The actinide elements (National nuclear energy series-division 4. Vol. 14 A). Seaborg Glenn T., Katz Joseph J. XXX + 870 p., ill., London, McGraw-Hill, 1954, 94 s.] (англ.)

3679 К. Краткое руководство к лабораторным работам и лекционным опытам по неорганической химии. **Кожухаров, Комфорти** (Кратко ръководство за лабораторни упражнения и лекционни опити по неорганична химия. Кожухаров М., Комфорти Т. София, Земиздат, 1954, 175 стр., 6.60 лв.) (болг.)

3680 Д. Термическое разложение сероазотных смесей. **Любимова В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1955

См. также: Элементы и простые в-ва 3234. Строение и св-ва молекул и кристаллов 3168, 3217, 3224, 3227, 3228, 4103. Кинетика и механизмы неорг. реакций 3458, 3463, 3464. Комплексные соед. 3162, 3163, 3203, 3204, 3219, 3220, 3222. Системы: солевые и др. 3400, 3401, 3405, 3407

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

3681. О некоторых гидротермальных экспериментах. **Хитаров Н. И.** В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, Изд-во АН СССР, 1953, 2, 191—198

Описываются эксперименты в области взаимодействия воды с горными породами при повышенных т-ре и давлении. Порода, измельченная до размера частиц 3—7 *мм*, помещалась совместно с водой в автоклав-экстрактор (навеска 50 *г*), где нагревалась в течение 6 час. до 430° и выдерживалась при этой т-ре 4—4,5 часа. Давление по расчету достигало 400—500 *атм*. В р-р перешли следующие в-ва из гранодиорита (в *мг/л*): K^+ 2,0, Na^+ 46,5, Ca^{2+} 25,5, Mg^{2+} 36,3, Cl^- 18,7, HCO_3^- 91,5, CO_3^{2-} 36,0, $HSiO_3^-$ 232,0; SO_4^{2-} не обнаружен, сумма солей 625,0. Из аркозового песчаника: K^+ 1,9, Na^+ 90,0, Ca^{2+} 23,7, Mg^{2+} нет; Cl^- 9,3; HCO_3^- 9,0; CO_3^{2-} 27,0; SO_4^{2-} нет; $HSiO_3^-$ 293,0, сумма солей 588,0. Отмечается большая подвижность

кремнезема; плагиоклазы отдают относительно легко Na; K из ортоклаза выщелачивается труднее. Замечена более легкая растворимость кислого плагиоклаза. Биотит растворяется слабо, поэтому Mg отсутствует в р-ре после обработки аркозового песчаника. Растворимость карбоната кальция в гидротермальных условиях повышается. Опыты по взаимодействию аркозового песчаника с 0,1 и 1,0 н. р-рами $NaHCO_3$ показали еще большую подвижность в этих условиях кремнезема и появление заметных кол-в K. Микроскопически отмечены отчетливые изменения породы. Количественно характеризуется масштаб возможных миграций SiO_2 и других в-в. Реагирующая способность р-ров, возникающих в результате взаимодействия воды с породой, с развитием процесса может усиливаться. В участках зон разрушения может развиваться существенное хим. перерождение. Н. Х.

3682. Об изотопах метеоритного аргона. **Трофимов А. В., Рик К. Г.,** Докл. АН СССР, 1955, **102,** № 5, 911—914

Определен изотопный состав аргона в 7 каменных метеоритах. Аргон выделяется обычным методом: прокаливанием образца в вакууме с последующей очисткой. В масс-спектрометре объем пропускной системы уменьшен до ~100 *см*³. Примесь изотопа Ar^{36} к основному Ar^{40} во всех случаях по сравнению с воздушным аргоном очень невелика, но колеблется в значительных пределах: от 0,022 (Никольское и Еленовка) до 0,106% (Саратов). Отношение Ar^{36}: Ar^{38} также нарушено и в метеорите Никольское опускается до 1,0. Автор дает этому следующее объяснение: изотопы Ar^{38} и Ar^{36} целиком возникли в метеоритах в результате ядерных превращений под действием космич. облучения; часть этих изотопов в нормальном (атмосферном) отношении (5,3) захвачена из газовой фазы при затвердевании метеорита, а относительный избыток Ar^{38} образовался позднее вследствие космич. облучения. Возраст метеоритов определялся по отношению Ar: K. Если принять, что метеориты в отличие от земных пород хорошо адсорбируют воздушный аргон и что примесь Ar^{36} целиком атмосферного происхождения, можно допустить максим. поправки к полученным цифрам, которые все же не изменят общей картины, подтверждая тем самым достоверность аргонового метода определения возраста метеоритов. Г. В.

3683. Геохимия ванадия в Румынской Народной Республике. VII. Олигоценовые сланцы нефтематеринской породы. VIII. Ванадий в природных асфальтах. **Савул** (Geochimia vanadiului in Republica Populară Romînă. VII. Şisturile oligocene, roce mume de petrol. VIII. Vanadiul in asfaltuile naturale. Savul Mircea), Studii şi cercetări stiinţ., 1954, **5,** № 3—4, 143—146; 147—152 (рум.; резюме русс, франц.)

Сообщение VII. Исследованы 3 вида нефтематеринских пород олигоценового возраста Восточных Карпат: горючие мергели (среднее содержание V 0,005%), менилитовые сланцы (0,0042% V) и дисодилевые сланцы (0,0288% V). В золе горючих сланцев Слэника 0,0868% V, т. е. в 5,42 раза больше, чем среднее содержание V в земной коре. Отсутствие V в мергелях объясняется содержанием Ca, а в минелитовых сланцах — кремнезема. В дисодилевых сланцах присутствие глины и битумного в-ва — причина усиленной конц-ии V.

Сообщение VIII. Асфальтовые породы из Матица содержат в золе 0,0038—0,0187% V. С увеличением летучих и горючих в-в увеличивается содержание V. Последний связан с органич. в-вом и фиксирован глинистой массой. Петролейная вытяжка асфальта из Дерна после выпаривания и прокаливания дает зольный остаток с содержанием 0,264% V (как и в золе нефтей Румынской Народной Республики). М. Г.

3684. К вопросу об изучении геохимии титана в глинистых горных породах. **Жемличка** (Příspěvek k poznání geochemie titanu v jílových horninách. Žemlička Jan), Věst. Ustřed. ùstavu geol., 1954, **29,** № 5, 225—233 (чеш.)

Произведен хим., гранулометрич., термографич., рентгенографич. анализы и изучены адсорбционные свойства [методом измерения флуоресценции после насыщения р-ром $ZnUO_2(CH_3COO)_2$] образцов глин из шахты вблизи Билины, залегающих на различных глубинах. Установлено, что изучавшаяся глина состоит из каолинита с небольшой примесью сидерита. Среднее содержание TiO_2 в глине составляет 5,79%. В составе фракции глины с размером зерен больше 10 μ содержится 69,7% всего TiO_2, от 1 до 10 μ — 27% и с размером зерен меньше 1 μ — только 3,3%. Предложена возможная схема генезиса изученных титансодержащих глин. Согласно ей, при выветривании горных пород образовались суспензии и коллоид. р-ры Al_2O_3, SiO_2 и $TiO_2 \cdot n\ H_2O$, которые путем последующей коагуляции превратились в глину, где Ti находится в форме анатаза. При этом процессе $TiO_2 \cdot n\ H_2O$ являлся материалом, связывающим частицы каолина, благодаря чему дисперсность глины тем меньше, чем больше содержание в ней Ti. В. С.

3685. Геохимия мышьяка. **Ониси, Санделл** (Geochemistry of arsenic. Onishi Hiroshi, Sandell E. B.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7,** № 1—2, 1—33 (англ.)

Приводятся данные предыдущих исследователей, начиная с 1914 г., указывающие на бо́льшую конц-ию As в осадочных породах по сравнению с изверженными. Методика определения As описана ранее (РЖХим, 1954, 22170). Приводятся результаты определения As в 200 образцах изверженных пород. Средние величины (в *мг/кг*): для вулканич. пород 3,5; вулканич. стекол 5,9; гранитов 1,5; промежуточных пород 2,4; базальтов и диабазов 2,0; габбро 1,4; перидотитов и дунитов 1,0; серпентинов 2,8. Средняя величина для изверженных пород 2,0 *мг/кг*. Из данных для отдельных минералов следует, что бо́льшие конц-ии As наблюдаются в железных минералах 3—10 *мг/кг* и в особенности в сульфидах (в пирите до 450 *мг/кг*), но в силикатных минералах, в том числе и в кварце тоже всегда содержится As (кварц 0,5 *мг/кг*, полевые шпаты 1—2 *мг/кг*). Основная масса As изверженных пород содержится в силикатных минералах, где As может замещать Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} и Si^{4+}. Некоторый параллелизм наблюдается для As и Mo, но характерное для Mo увеличение содержания с увеличением щелочности пород для As не наблюдается. Аналогичные результаты получены при анализе метеоритов. Среднее содержание As (в *мг/кг*): в хондритах 2,2; в силикатной фазе 2,0, в железной 12 и в троилитовой 10. В метаморфич. породах наблюдается большой разброс значений: 0,5 в гнейсах, 17 в кристаллич. сланцах. Осадочные породы — глинистые сланцы и глубоководные осадки — содержат 5—15 *мг/кг*. В известняках и песчаниках 1—2 *мг/кг*. При выветривании изверженных пород As адсорбировался глинистыми минералами. Общее кол-во As в осадочных породах в 3—4 раза больше, чем в изверженных. Наличие этого избыточного As объясняется отделением As вместе с другими легко летучими элементами при кристаллизации магмы. Делением избыточного кол-ва данного летучего элемента (в осадочных породах, гидросфере и атмосфере) на кол-во его в 60-*км* слое изверженных пород авторы получают относительные величины, характеризующие тенденцию данного элемента к улетучиванию: для Cl 2,0; H (H_2O) 1,2; N 1; B 0,5; C 0,4; S 0,05; As 0,03; Zn 0,002; Cu 0,002. В современных горячих источниках наблюдается закономерное изменение содержания As с изменением кол-в Cl и Na + K

Из данных для хондритов, предполагая, что при их образовании улетучивания As не происходило, авторы получают космич. атомное соотношение As : Si = $= 5 \cdot 10^{-6}$ и делают вывод, что As менее распространен, чем его соседи с четными номерами Ge и Se. Величины распространенности для этих элементов в *мг/кг*: Ge 70; As 2,2; Se 7. С. Н.

3686. Инфракрасные спектры поглощения каменного угля и обуглероженных углеводов. Фридел, Пелипец (Infrared spectra of coal and carbohydrate chars. Friedel R. A., Pelipetz M. G.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 11, 1051—1052 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения антраксилона (компоненты битуминозного угля) и обугленных углеводов (целлюлозы и сахара). Сопоставление спектров указывает на близость хим. строения этих продуктов, что, по мнению авторов, подтверждает теорию генезиса каменного угля, в которой целлюлоза играет роль исходного материала. Ю. Е.

3687. Бериллий в вулканических породах. Пацал (Berylium ve výřelych horninách. Pácal Z.), Vesmír, 1955, **34**, № 1, 15 (чеш.)

Указывается, что в некоторых видах вавеллита содержится 0,3—1% Be и что спектральный метод определения дает в среднем более высокие результаты, чем флуоресцентный. Н. Т.

3688. Закарпатский кертисит и сопутствующие ему органические соединения. Малеева Т. П., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, 85—94

Кертисит—минерал, имеющий состав, близкий к $C_{24}H_{18}O$. Ему сопутствуют битумы. Эти органич. соединения находятся в тесном парагенезе с типично жильными низкотемпературными минералами, что указывает на их связь с изверженными породами. Образование комплекса органич. соединений относится к последней стадии гидротермального процесса. Представляется вероятным, что кертисит с сопутствующими битумами является продуктом дистилляции органич. в-в, входящих в состав осадочной толщи. В. К.

3689. Исследование боксита месторождения Нежа прибором Габихт по методу терморасщепления. Гедеон (A nézsai bauxit vizgálata habicht-készülékkel. Gedéon Tihamér), Föld. közl., 1953, **83**, № 4—6, 149—155 (венг.; резюме русс.)

Подробными минералогич. и физ. методами (в том числе термич. анализом) установлено, что основными минеральными компонентами, содержащими глинозем в бокситах д. Нежа, на левой стороне Дуная, являются диаспор и каолин. Гидраргиллит присутствует в ничтожном кол-ве. Г. Н.

3690. Соотношения устойчивости микроклина-санидина. Голдсмит, Лавес (The microcline-sanidine stability relations. Goldsmith Julian R., Laves Fritz), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **5**, № 1, 1—19 (англ.)

Описываются промежуточные структурные состояния между двумя модификациями калиевого полевого шпата: микроклина и санидина. Эти полиморфные разновидности объясняются различным распределением в них Al—Si, подчиняющимся определенному порядку в микроклине и беспорядочным в санидине. Промежуточные состояния между микроклином и санидином были получены при сухом нагревании микроклина более 1000°, а также наблюдались в природных полевых шпатах. При гидротермальных условиях превращение микроклина в санидин происходит при значительно более низких т-рах (наименьшая 525°). Механизм гидротермального превращения состоит в растворении микроклина с последующим выпадением санидина. Приводится сравнение процессов полиморфного превращения K и Na полевых шпатов. В. К.

3691. О содержании и методах определения меди в почвах Латвийской ССР. Пейве Я. В., Иванова Н. Н. Почвоведение, 1953, № 11, 3—13

Усвояемая растениями Cu определялась колориметрически в HCl-вытяжке с помощью 8-меркаптохинолина в хлорбензольном р-ре при разбавлениях до 1 : 10 000 000. Определению мешает только Pt-группа металлов. Одно определение занимает 3 часа. Приведено подробное описание методики определения Cu и синтеза 8-меркаптохинолина. Почвы Латвийской ССР разделяются на 5 групп по содержанию Cu: 1) Типично подзолистые, подзолисто-болотные и болотные на приморском песке до 1,5 *мг* Cu на 1 *кг* почвы. 2) Дерново-подзолистые, дерново-глеевые и болотные почвы на песках и супесях 0,8—2,3; 3) дерново-подзолистые, дерново-глеевые и болотные почвы на легких и средних суглинках 1,8—3,0; 4) дерново-подзолистые, дерново-глеевые и подзолистые болотные почвы в районе Видземе 2,0—4,6; 5) дерново-карбонатные типичные, выщелоченные, оподзоленные и дерново-глеевые почвы на пылеватых безвалунных суглинках и глинах 3,0—6,0. Cu-удобрения в виде пиритных огарков дали на почвах 2-го типа прибавку урожая по пшенице 2—5 *ц/га* и по овсу 4—9 *ц/га*. С. Н.

3692. Об изотопном обмене поглощенного кальция карбонатных почв. Барбье, Тышкевич (Étude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires. Barbier Georges, Tyszkiewicz Edwige, m-lle), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 21, 2105—2106 (франц.)

Сравнивались результаты определения поглощенного кальция в 8 образцах карбонатных почв методом изотопного обмена и вытеснением NaCl по Гиссинку. На основании полученных удовлетворительных данных автор рекомендует метод изотопного обмена, который позволяет определять поглощенный Ca без замещения его другими катионами и без разрушения карбонатов. Метод состоит в следующем: 4 *г* почвы встряхивают 24 часа с 100 *мл* р-ра $CaCl_2$ радиоактивностью 5 *мкюри* на 1 *г* Ca, с содержанием известного кол-ва Ca. Расчет обменного Ca ведется по ф-ле: общее кол-во радиоактивного Ca: Ca обменный почвенный + Ca прибавленный = радиоактивный Ca в растворе: Ca общий в растворе. Л. Л.

3693. Ускоренный метод определения обменных оснований в глинах. Филатов С. С. В сб.: Исследование минерального сырья, М., Госгеолтехиздат, 1955, 94—98

Метод основан на связывании Ca и Mg олеиновой к-той в малорастворимые соли. Определяется общая сумма обменных катионов глин и отдельно обменных щел.-зем. катионов титрованием глинистой суспензии водно-спиртовым р-ром 0,05 н. олеата калия. Одновременно можно определить кол-во растворимых солей щел.-зем. металлов, присутствующих в глинах. Присутствие в глине соединений Ca и Mg завышает результаты титрования, поэтому суспензию глины отстаивают. Результаты определения обменных оснований ускоренным методом согласуются с данными, полученными по обычным методам. М. Г.

3694. Физико-химические методы и техника подготовки осадочных пород для пыльцевого анализа. Ситлер (Méthodes et techniques physico-chimiques de préparation des sédiments en vue de leur analyse pollinique. Sittler C.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 2, 103—114 (франц.; резюме англ., нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. В. К.

3695. Новые достижения в области минералогического изучения тонкозернистых осадочных горных пород. Алексанян, Руж, Ватан (Progrès récents dans l'étude mineralogique des roches sedimen-

aires a grain fin. Alexanian C., Rouge P. E., Vatan A.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1954, IX, № 6, 243—261 (франц.)

Обзор принципов, методики и областей применения рентгеноструктурного анализа тонкозернистых осадочных горных пород. Библ. 14 назв. Н. П.

3696. Соотношение углерода : азот в поверхностных и нижележащих слоях морских донных отложений. Бейдер (Carbon and nitrogen relations in surface and subsurface marine sediments. Bader Richard G.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, 205—211 (англ.)

Произведены анализы 65 проб морских донных отложений (43 поверхностных слоев и 13 подповерхностных), собранных с разных мест в береговом районе заливов Майн и Пьюджет Саунд. В поверхностных слоях отложений содержание С в 43 пробах колебалось (в %): 0,24—4,7, среднее 1,61; N 0,02—0,58, среднее 0,19; величина отношения С : N менялась от 5,1 до 25,5. Соотношение логарифмов величин содержания С и N представляет линейную функцию, и наклон прямой (тангенс угла) в среднем равен 0,91 (по оси X - lg N, а по оси Y—lg C). С увеличением содержания органич. в-ва происходит небольшое уменьшение величины С : N. По данным других исследователей, величина наклона указанной прямой в поверхностных слоях отложений разных морей меняется от 0,86 до 1,28. В подповерхностных слоях отложений содержание С и N в большинстве случаев уменьшается с глубиной, а величина С : N возрастает. Величина С : N меняется от 5,3 до 18,4, а наклон прямой логарифмич. отношений С : N для залива Майн в среднем для всех колонок грунта составляет 0,36, а для залива Пьюджет Саунд 3,49. По данным других исследователей, величина С : N в подповерхностных слоях отложений в разных районах и в разных морях различна, что обусловлено различием в кол-ве поступающего органич. в-ва, различием в скорости его разложения и т. д. Величина отношения С : N в подповерхностных слоях морских осадков должна рассматриваться отдельно для каждого района и по ней можно восстановить картину прошлой окружающей обстановки. К. И.

3697. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря. Лисицын А. П., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 299—302

В течение 1950—1954 гг. Ин-том океанологии АН СССР собраны и анализированы осадки Берингового моря (БМ). По сравнению с другими морями осадки БМ богаты органич. в-вом (углерод определялся по Кнопу). Отдельные максим. величины содержания $C_{органич.}$ (до 2,56%) отмечены для алевритово-глинистых илов, а минимальные (0,08%) для крупных алевритов; максим. средняя величина $C_{органич.}$ 1,87% приходится на мелкоалевритовые илы, а минимальная 0,23% на мелкие пески. Низкие величины $C_{органич.}$ ($< 0,5\%$) наблюдаются на материковой отмели, а высокие ($> 1,5\%$) во внешней части материковой отмели и у основания склона. Главным источником $C_{органич.}$ осадков БМ являются диатомовые водоросли. Зоны максим. содержания $C_{органич.}$ смещены от зон интенсивного развития фитопланктона в сторону моря и ограничены со стороны берега областью грубых осадков. Распределение С в осадках связано не только с расположением его источников, а также с размером частиц органич. остатков, разбавлением их минеральными частицами и с условиями разложения планктона и переноса детрита. В колонках осадков БМ длиной до 16,5 *м* содержание $C_{органич.}$ колеблется от 1,20 до 0,20%, закономерно уменьшаясь с глубиной в глинистых грунтах. Также уменьшается вниз по колонке кол-во желтых и зеленых растительных пигментов, особенно в верхнем 4-м слое. К. И.

3698. О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод. Валяшко М. Г., Гидрохим. материалы, 1954, 22, 60—70

Состав природных вод определяется распространенностью отдельных элементов в литосфере и растворимостью образующихся соединений. Рассмотрение относительной роли главных ионов (SiO_3, HPO_4, CO_3, SO_4, Cl, Ca, Mg, Na) в формировании солевого состава природных вод различной минерализации показывает, что постепенное повышение минерализации природных вод осуществляется за счет появления в р-ре более растворимых соединений, образованных главными ионами, причем главные анионогенные элементы по возрастающей степени устойчивости в растворенном состоянии образуют ряд: P, Si, C, S, Cl, а из главных катиогенных элементов K наименее устойчив, Mg мало меняет свою относительную роль в формировании солевого остатка природных вод различной минерализации, Ca и Na оспаривают первое место. Основными хим. типами природных вод являются карбонатный (содовый), сульфатный (с двумя подтипами) и хлоридный (хлоркальциевый), которые в процессе метаморфизации могут переходить друг в друга. Наиболее распространенным в настоящее время является сульфатный тип вод. Основным фактором, обусловливающим формирование хим. типа природных вод, является Ca и его миграционная способность в данных условиях. В. К.

3699. Окисление и восстановление в гидрохимии. Эристави Д. И., Тр. Груз. политехн. ин-та. 1953, № 28, 31—42 (резюме груз.)

Влияние т-ры на окислительно-восстановительный потенциал (*EH*) незначительно, изменение конц-ии реагирующих в-в значительно влияет на изменение *EH*. Литературные данные и собственные результаты измерения *EH* в природных условиях укладываются в предсказанные теорией пределы (*EH* с pH, близким к 8, должны лежать между — 0,48 и + 75 *в*). Приведены данные по содержанию свободной CO_2, Fe^{2+} и pH для минеральных вод типа Боржоми. Разобран процесс образования осадка и частичной метаморфизации углекислой минеральной воды: при стоянии на воздухе, вследствие нарушения газового режима (десорбции CO_2 и абсорбции O_2), выпадает осадок $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ и SiO_2. М. Г.

3700. О некоторых теоретических вопросах гидрогеологии. Ланге О. К., Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1955, **30**, № 2, 3—12

Ведущие вопросы науки о подземных водах определяют самостоятельное место гидрогеологии среди других наук, но в тесной связи с ними. Происхождение, режим, баланс, динамика и хим. состав подземных вод обладают своеобразными чертами, не проявляющимися в поверхностных водах. Подвижность воды отличает ее от твердых природных тел, слагающих земную кору; подземная вода является геологич. фактором, преобразующим земную кору. Миграция элементов, их рассеивание в земной коре или их конц-ия (при рудообразовании) происходят при участии подземной воды. Распределение подземных вод подчиняется сложным закономерностям сочетания литологич. состава, геоморфологич. особенностей, геологич. структур и климатич. факторов. Идея зональности нашла широкое применение в гидрогеологии. М. Г.

3701. Об ожидаемой минерализации воды Сталинградского и Куйбышевского водохранилищ. Кривенцов М. И., Гидрохим. материалы, 1954, 22, 3—19

Предложена новая методика расчета минерализации воды водохранилищ (ВХ) для определенных пунктов

и для каждого месяца (а для весны и осени для каждой декады) с учетом водного режима ВХ, минерализации воды, поступающей в ВХ, потери воды из В-Х на испарение, влияния образования и таяния льда и выщелачивания солей с периодически обнажаемого ложа ВХ. Вычислена минерализация воды Куйбышевского ВХ у его плотины, Волги у с. Рудник (верховье Сталинградского ВХ) и Сталинградского ВХ у его плотины для среднего по водности года и для маловодного года. По полученным данным построены хронографы минерализации воды. Отмечено, что в ВХ по сравнению с р. Волгой до зарегулирования произойдет сдвиг на более поздние сроки периодов наивысшей и наименьшей минерализации воды; увеличится продолжительность периодов наименьшей минерализации воды с более медленным ее увеличением, в то время как периоды наибольшей минерализации станут более короткими; будет происходить выравнивание величины минерализации воды в нижних ВХ в течение года. В маловодные годы отмеченные явления будут еще несколько усилены по сравнению со средним по водности годом. В. К.

3702. О качественных нормах водопотребления в условиях пустыни. Кунин В. Н., В сб.: Пустыни СССР и их освоение. № 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, 465—487

Для пустынных районов Туркмении выработаны нормы содержания солей в питьевых водах в *мг/л*: Na 400—800, Ca 150—350, Mg 75—150, Cl 600—900, SO_4 600—1000, сухой остаток 1500—3000. Для водопоя пригодны более минерализованные воды (от 6—7 до 12—15 *г/л* солей, в зависимости от сезона и состояния кормов). Следует испытать орошение минерализованными водами (от 6—8 *г/л* и выше) для создания микрооазисов. Подробное изучение местных вод и приемов водопользования позволит максимально использовать малые водные ресурсы пустыни для развития животноводства и мелкооазисного земледелия. М. Г.

3703. К использованию минерализованных вод на орошение в Южно-Балханской предгорной равнине Юго-Западного Туркменистана. Граждан П. Е., Изв. АН ТуркмССР, 1954, № 6, 30—36

Почвенно-мелиоративные условия предгорной равнины Юго-Западного Туркменистана (Большие Балханы) благоприятны для орошения водой повышенной минерализации (не превышающей 2,0—2,5 *г/л* и с содержанием Cl^- до 1 *г/л*). Засоление не представляет опасности ввиду хорошей водопроницаемости пород. Орошение будет связано с большими потерями на фильтрацию, почвы будут нуждаться в учащенных поливах, заилении и внесении удобрений. Необходимо повысить солеустойчивость растений. Вопросы использования минерализованных вод на орошение требуют организации комплексных исследований. М. Г.

3704. О формировании сероводородных вод юго-западной окраины Русской платформы. Сайдаковский С. З., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 303—304

В основании тортонских отложений (миоцен), протягивающихся от г. Немирова до г. Хотина (переходная зона от Русской платформы к Предкарпатскому краевому прогибу), залегает гипсово-ангидритовый горизонт, к полосе развития которого приурочены выходы минер. сероводородных вод (СВ). Сульфатная минерализация СВ связана с выщелачиванием подземными водами гипсов. Общая минерализация СВ порядка 2—2,5 *г/л*, а содержание H_2S в них колеблется от десятков до 150—200 *мг/л*. Исследования показали, что вмещающие минер. воды известково-гипсовые породы верхнего тортона и перекрывающие их глины содержат маслянистые и легкие битумы. Подземные воды тортонских отложений, циркулируя по битуминозным породам и обогащаясь органич. в-вом, вступают в соприкосновение с гипсами и обогащаются сульфатами; последние в присутствии органич. в-в восстанавливаются биохим. путем до H_2S. К. И.

3705. Микрофлора вод и нефтей районов Второго Баку. Колесник З. А., Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. ин-та, 1955, № 82, 175—181

Исследование имело целью не только выяснить наличие микрофлоры, но и установить основной характер биохим. процесса восстановления сульфатов. Жизнедеятельная микрофлора выявлена в каменноугольных и пермских отложениях; в девонских не обнаружена (за исключением единичных проб). Микрофлора выявлена, в основном, в пробах из обводненных скважин, в безводных нефтях бактерии наблюдались лишь в единичных пробах. Десульфурирующие бактерии из обводненных скважин каменноугольных и пермских отложений наиболее биохимически активны; бактерии, выделенные из нефтей девонских отложений и из проб безводных скважин, мало активны. В пластовых водах каменноугольных и пермских отложений штаммы десульфурирующих бактерий неодинаково реагируют на различную конц-ию NaCl. М. Г.

3706. Механизм и формы отложений $CaCO_3$ в горячих источниках. Часть 2. Образование $CaCO_3$ в особых условиях. Китано (温泉に產出する炭酸カルシウム沈積物の形. その2. 特殊の条件で生ずるもの. 北野康), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 789—792 (япон.)

Исследованы осадки $CaCO_3$ и $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$, образующиеся вблизи минерального источника Футомата. При стоянии воды из источника $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$ выпадает вследствие окисления железа кислородом, причем, вследствие большой тяжести и достаточно большой величины крупинок, этот осадок очень легко оседает. $CaCO_3$ выпадает на поверхности воды, где происходит выделение CO_2 в атмосферу, и оседает значительно труднее, а в природных условиях может уноситься водой дальше. Такое раздельное выпадение указанных осадков подтверждается тем, что на опущенной в воду доске через 10 час. на нижней стороне образуется налет яркого красно-коричневого цвета, присущего железистым осадкам, а на верхней стороне, находящейся на поверхности воды, образуется осадок белого цвета, присущего $CaCO_3$. Там, где вода источника спокойно отстаивается, на поверхности ее появляются пластинообразные стяжения, похожие на матовое стекло. Эти пластинки состоят из зернышек $CaCO_3$, которые соединились друг с другом и образовали пленку, мешающую им затонуть. Верхняя сторона такой пленки, находящаяся в соприкосновении с воздухом, гладкая, блестящая, нижняя — шероховатая и, если в воде содержится Fe, — коричневого цвета. Кроме того, на дне углублений, где интенсивно происходит выделение CO_2 мелкими пузырьками, автор обнаружил среди мелких железистых стяжений твердые шарики белого цвета с блестящей поверхностью. Эти шарики представляют собой горошинообразные стяжения $CaCO_3$, образующиеся вокруг железистых ядрышек в результате выделения CO_2. Дальнейшее выделение $CaCO_3$ может цементировать горошинообразные стяжения в большие весьма твердые глыбы. Часть I см. РЖХим, 1954, 44554. В. К.

3707. Связь между химическим составом природных вод и окружающей средой. (2). Связь между химическим составом речных вод и геологической средой в Японии. Ханъя (天然水の化學的性質と地質環境との相關に關する考察. 第 2 報. 本邦地質と河川成分との關係の檢討. 半谷高久)

日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, 1953, **74**, № 6, 450—452 (япон.)

Геологическая структура изучавшихся районов была разделена на пять формаций: палеозой (1), мезозой (2), вулканические породы (3), плутонические породы (4) и третичные (5). Для определения свойств речных вод взяты эквивалентные соотношения: Mg/Ca (*a*), Si_2O/Ca + Mg + Na + K — Cl (*в*), Ca + Mg/Ca + Mg + Na + K — Cl (*c*), SO_4/ExB (*d*). Для *1 a* < 0,4; *в* < 1,0, *c* > 0,78 и SO_4/Ca + Mg + Na + K — Cl < 0,3, т. е. воды *1* отличаются от вод других формаций. Воды *2* и *3* одинаковы по соотношеним ионов. SiO_2 оказалась не стабильной составной частью. Вода рек, протекающих в *4*, занимает промежуточное положение между рек в *1* и в *3*. Для *5* характерна большая величина (*d*), но этот район включает также *3*. Здесь *c* = 0,9. Хотя конц-ия ионов не рассматривалась, автор считает, что по вышеуказанным соотношениям устанавливается связь между свойствами воды и геологич. формациями. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 37120. М. Г.

3708. Колебание содержания углекислоты в грунтовой воде и его причины. Хельб (Schwankungen des Kohlensäuregehaltes im Grundwasser und seine Ursachen. Helb Woldemar), Geol. Bl. NO-Bayern, 1955, **5**, № 3, 121—126 (нем.)

В грунтовых водах, используемых для снабжения города Ерланген, содержание свободной CO_2 периодически меняется от ~ 13 до 40 *мг/л* от минимума (зимой) к максимуму (летом). На основе данных предшествующих исследователей показывается, что обогащение грунтовых вод CO_2 происходит в делювиальной террасе и в аллювии долины Регниц. Обычно максимум содержания CO_2 наблюдается после обильных летних атмосферных осадков, когда повышается уровень грунтовых вод. Делается вывод, что в летнее время в теплых удобренных почвах идет интенсивный процесс разложения органич. в-ва. Содержание CO_2 в почвенном воздухе достигает до 40%. Воды атмосферных осадков, просачиваясь через почву, обогащаются CO_2 и минеральными солями, затем, смешиваясь с грунтовыми водами, поднимают их уровень, и содержание в них CO_2 и растворенных солей увеличивается. К. И.

3709. К вопросу о химическом составе и бактерицидных свойствах эстонских лечебных грязей. Дербенцева Н. А., Хованова А. М., Изв. АН ЭстССР, 1955, **4**, № 1, 122—133

Исследованы грязи из Хаапсалуского грязехранилища. Содержание в % от веса абсолютно сухого в-ва грязи составляет: карбонатов ~2,49, хлоридов 1,10, H_2S 0,09, общего азота 0,62, общего углерода 4,26, органич. в-ва 7,35, легкогидролизуемых в-в (гемицеллюлозы) 1,39, трудногидролизуемых в-в (клетчатка) 0,16, лигнино-гумусового комплекса (негидролизуемый остаток) 5,98 и битумоподобных в-в (спирто-бензольный экстракт) 1,64. В составе органич. в-ва до 22,4% занимают битумы. Легкогидролизуемые в-ва составляют 16,4%, трудногидролизуемые — 2,2% и лигнино-гумусовый комплекс — 59%. При высушивании грязи при 90° и нагревании ее на водяной бане происходит уменьшение органич. в-в и увеличение кол-ва легкогидролизуемых в-в и H_2S. Приводится таблица динамики изменения хим. состава грязи, в зависимости от времени взятия пробы, условий обработки и хранения. Бактерицидные свойства грязи незначительны, но после инкубации ее в термостате при 37° в течение 24 час. увеличиваются. Прибавление органич. в-в значительно усиливает бактерицидные свойства грязи и при этом во всех посевах появляются стерильные зоны. Органич. р-рителями из грязи извлечены 4 фракции комплексных в-в: 1) спирто-ацетоновая, 2) хлороформная, 3) спирто-бензиновая и 4) остаток, не растворимый в хлороформе и бензине. Все фракции обладают сильным бактерицидным действием. К. И.

3710. Исследование солености в приливо-отливных эстуариях. Риб, Баску (Étude sur la salinité des estuaires a marée. Ribes G., Bascou J.), Ann. ponts et chaussées, 1955, **125**, № 2, 169—192 (франц.)

Подчеркивается важность изучения солености вод эстуарий. Описываются два вида поступления соленой воды в эстуарий: 1) клинообразный, при котором соленая вода поступает по дну эстуария, а по поверхности растекается пресная вода и 2) фронтальный, когда соленые воды поступают по всему фронту одинаково по всей вертикали и изогалины (линии одинаковой солености) расположены вертикально. Рассмотрены в общей форме условия оседания взвешенных частиц, методы анализа гидродинамич. явлений и дана ф-ла скорости проникновения соленых вод в эстуарии. Описано распределение солености в эстуарии Жиронда, в котором сделано несколько разрезов в течение апреля и мая 1950 г. На разрезе, близком к морю, максимум солености (23 *г/л*) наблюдался за высшей точкой прилива и минимум — за низшей точкой отлива. Амплитуда колебаний солености в самом эстуарии на отдельных разрезах составляла 5, 12 и 16 *г/л*. Рассмотрены условия для установления вертикальной стратификации и изменения солености, и к этим явлениям применена ф-ла Аронса-Стоммеля. К. И.

3711. Анализы воды источника в Плозе (Брессаноне). Карретта [Analisi dell' acqua della Plose (Bressanone). Carretta Umberto], Ann. chimica, 1954, **44**, № 12, 1043—1049 (итал.)

Постоянство т-ры и состава водн. источника и незначительные изменения дебета показывают, что вода поступает по сети длинных потоков, расположенных большею частью ниже уровня, до которого достигает влияние внешних термич. изменений. Качеств. и спектроскопич. анализы показали незначительные кол-ва Ca, Mg, Na, HCO_3, SO_4 и SiO_2; миним. кол-ва K, Al, Fe, PO_4, F и Cl; следы Li, Sr, Cu; наличие CO_2, O_2, N_2 и благородных газов. Сухой остаток 0,02 *г/л*. Органич. в-в почти нет. Радиоактивность непостоянная, в среднем 4,76 *мμ кюри* при среднем дебете 3320 *л/час*. Р-ция воды на лакмус нейтр. Даны таблицы хим., физ. и физ.-хим. анализов. Н. Х.

3712. Об определении солености морской воды. Гунц, Пере (Sur la détermination de la salinité de l'eau de mer. Güntz Antoine A., Perez J. J.), Bull. Inst. océanogr., 1955, 52, № 1057, 21 (франц.)

Рассмотрены методы определения солености воды по показателям рефракции и уд. весу. Показатель рефракции и уд. вес с соленостью воды увеличиваются, однако прямой зависимости между этими величинами нет. Большое влияние на эти определения оказывает изменение т-ры, особенно в интервале 25—15°. При изменении на 1° уд. вес изменяется приблизительно на $30 \cdot 10^{-5}$ и показатель преломления на $10 \cdot 10^{-5}$, что в пересчете на соленость соответственно 1 и 1,5%. Быстрота определений солености при помощи рефрактометра, отсутствие случайных ошибок, удобство применения прибора в любых условиях (на земле, в море), незначительное кол-во воды для определения составляют преимущество этого прибора. Обычно к прибору прилагается таблица для пересчета показаний (с учетом т-ры) на соленость. Уд. вес определяется ареометром. Необходимо следить за тем, чтобы колебания т-ры при калибрировании ареометра и самом определении уд. веса были бы незначительны. Предлагается простая конструкция более точного ареометра, подвешенного на цепочках. Для определения уд. веса обычно требуется ~ 200 *мл* воды. В. Б.

3713. Определение содержания индия в минеральных водах. Икэда (温泉中のインジウムの定量法について・池田長生), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 91—93 (япон.)

Для определения In в минеральных водах применен спектральный метод с предварительным концентрированием с помощью дитизона. 1—10 *л* и более воды подкисляли до pH 5—6 в присутствии виннокислого K — Na и экстрагировали р-ром дитизона в CCl_4 (при наличии H_2S, последний удалялся кипячением). Экстракт выпаривали в кварцевой чаше, к остатку добавляли азотную к-ту и 10 *мг* $NaNO_3$ для разрушения органич. в-в. Выпаривали досуха, остаток равномерно смешивали и в нем определяли In спектральным методом (дуговой спектр) путем сравнения со стандартным в-вом. Колич. определение In указанным методом в восьми источниках показало содержание его 0,02—1,00 γ/*л*. В кислых источниках, содержащих H_2S, кол-во In 0,1—1,0; в источниках, не содержащих H_2S, In также обнаружен; геохимия In сходна с геохимией Al. М. Г.

3714. Определение нитритов в природных и сточных водах. Войцеховская (Oznaczanie azótynów w wodzie i ściekach. Wojciechowska W.), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 4, 127 (польск.)

Описано определение нитритов по широко известному методу Грисса; устойчивость окраски образующегося комплекса — 3 часа. Определению мешают: цветность выше 20°, $Fe^{2+} > 20$ *мг/л* и $Fe^{3+} > 5$ *мг/л*. Вместо шкалы стандартов можно пользоваться имитирующей шкалой, состоящей из смеси щелочного фуксина и фиолетового генциана. Э. Т.

3715. Микрометод для химического определения органически связанного углерода в морской воде. Кай (Eine Mikromethode zur chemischen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Meerwasser. Kay Hans), Kieler Meeresforsch., 1954, **10**, № 1, 26—36, Taf. 16—17 (нем.)

Описан микрометод определения органич. C в морской воде и в других р-рах, содержащих хлориды, путем окисления без предварительного выпаривания органич. в-ва смесью $K_2Cr_2O_7$ и крепкой H_2SO_4 в присутствии $Ag_2Cr_2O_7$ для связывания хлоридов без удаления AgCl. Продукты окисления очищаются от галогенов р-ром KJ и металлич. Sb. Полнота окисления органич. C в газообразных продуктах сожжения обеспечивается каталитич. действием накаленной Pt. Образовавшаяся CO_2 поглощается 0,05 н. $Ba(OH)_2$; кол-во ее определяется титрованием 0,025 н. HCl в присутствии смешанного индикатора (тимоловый синий + + фенолфталеин). Чтобы избежать загрязнений исследуемого материала, все операции ведутся в одном замкнутом приборе, описание которого приводится. Введение в аппарат исследуемой воды (10 или 5 *мл*) и спуск отработанных в-в производится без доступа воздуха. Неорганич. соединения C после подкисления удаляются в вакууме при нагревании. Чувствительность метода — до 1 γ C, точность определения 3—6% (при содержании в морской воде 3 *мг* C/*л*). В. К.

3716. Исследование содержания фтора в питьевых и речных водах Грузии. Мосешвили Я. П., Угулава М. М. (ფლუორის გამოკვლევა საქართველოს სასმელსა და მდინარეთა წყლებში. მოსეშვილი ი., უგულავა მ. მ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები, Тр. Тбилис. ун-та, 1954, **54**, 81—87 (груз.; резюме русс.)

Фтор определяли в 44 образцах питьевых и речных вод колориметрич. методом Моисеева — Райнеса. Проверка метода для питьевых вод дала хорошие результаты, для речных вод метод применим после удаления органич. в-в по методу биогеохим. лаборатории. Содержание F (в *мг/л*): в питьевых водах 0,06—0,015, в речных 0,04—0,12, т. е. ниже допустимой нормы. М. Г.

3717. Определение кальция и магния в минеральных водах. Коброва (Stanovení vápníku a hořčíku v minerálních vodách. Kobrová M.), Chem. listy, 1954, **48**, № 8, 1255—1257 (чеш.)

Исследовано влияние совместного присутствия Ca^{2+} и Mg^{2+} на результаты их колич. определения в минеральных водах с помощью комплексометрич. титрования. Недостаток метода, при определении Ca^{2+} в присутствии большого кол-ва Mg^{2+}, устраняется способом, при котором не возникает необходимости в отделении Ca^{2+} от Mg^{2+}. При определении Ca^{2+} к 50—100 *мл* минеральной воды прибавляют 1—2 *г* $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ и избыток комплексона III (K III). Р-р кипятят для удаления CO_2. Затем прибавляют 250—300 *мл* воды, мурексид (I) до светлокрасного окрашивания, 2 *г* NaOH, и избыток K III оттитровывают р-ром Ca^{2+}. Ион Mg^{2+} определяют по разности при титровании с использованием I и эриохромового черного T (II). В последнем случае к 50— 1000 *мл* минеральной воды прибавляют 300 *мл* воды и после нагревания до 60° на каждые 100 *мл* титруемого р-ра 5 *мл* буфера (54 *г* NH_4Cl и 250 *мл* 35%-ного, NH_4OH в 1 *л* р-ра), II до появления розовой окраски и избыток K III. После кратковременного нагревания до 90—100° избыток K III титруют р-ром Ca^{2+}. Этим методом нельзя определять Mg^{2+} при большой его кон-ции в р-ре. Fe^{3+} и CO_2 мешают определению Ca^{2+} и Mg^{2+}. Для устранения влияния первого прибавляют $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$; для устранения влияния CO_2 р-р кипятят. В. С.

3718. Полумикрометод определения содержания сульфатных ионов в полевых условиях. Чаяги, Толнаи (A víz szulfátion tartalmának félmikro helyszíni meghatározása. Csajághy Gábor, Tolnay Vera). Hidrol. közlt., 1954, **34**, № 11—12, 511—515 (венг.; резюме русс., нем.)

Ионы SO_4 осаждают в 10 *мл* воды $BaCl_2$ (известное кол-во и конц-ия) в присутствии метилового красного и подкислении HCl до pH 5, избыток его титруют комплексоном III (KIII); определяют и жесткость воды. Титруют в колбе емк. 50 *мл*, pH р-ра 10 11. Буферный р-р: 0,6 *мл* насыщ. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 0,5 *мл* конц. NH_4OH на 10 *мл* воды. Перед титрованием к р-ру добавляют 1 *мл* 96%-ного спирта. Индикатор: 5 вес. ч. фталеинового комплексона, 1 ч. метилового красного и 1,25 ч. зеленого диазина, растворенных в смеси подщелоченной NH_4OH, воды и спирта. Р-р в точке эквивалентности светлозеленый. Стандартный р-р: р-р 3,32 *г* KIII, в смеси 400 *мл* дистилл. воды и 100 *мл* спирта, долитый до 1 *л* дистилл. водой. Р-р $BaCl_2$: 2,18 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 50 *мл* спирта и 450 *мл* дважды дистилл. воды. Титрование жесткости и р-ра $BaCl_2$, использованного на осаждение, проводится так же, как обратное титрование. Воды с жесткостью выше 15° смягчают. Кол-во ионов SO_4 подсчитывается по ф-ле: SO_4 (*мг/л*) $= (n + n_1 - n_2)\ vf\ 85{,}64$ (v_2 — объем одной капли, f — фактор стандартного р-ра K III, n — число капель р-ра KIII, расходованных при титровании жесткости n_1 — то же для титрования $BaCl_2$), использованного при осаждении, n_2 — то же при обратном титровании). Точность метода ± 1 *мг/л*. М. Г.

3719. Определение растворенного кислорода в присутствии солей закиси железа. Опарина О. П., Митягина О. В., Гидрохим. материалы, 1953, **20**, 92—97

При определении O_2 в водах, содержащих соли Fe^{2+}, обычный иодометрич. метод дает неточные результаты. Ошибка соответствует кол-ву O_2, необходимому для окисления присутствующих в воде солей Fe^{2+}. Если точно известно содержание солей Fe^{2+}, то в отсутствие других восстановителей можно применить обыч-

ный метод, но с обязательным подкислением фосфорной к-той перед титрованием, и вводить теоретически вычисленную поправку на кол-во O_2, пошедшего на окисление Fe^{2+}. Экспериментально доказана возможность определения растворенного O_2 в присутствии солей закиси Fe по обычному методу с иодной модификацией Скопинцева Б. А. (Ж. прикл. химии, 1939, **12**, № 8), предложенной для определения O_2 в воде в присутствии большего кол-ва органич. в-ва. Доказано, что окисление солей Fe^{2+} иодом в определенных условиях в щел. среде протекает мгновенно и практически полностью. При отсутствии в воде других восстановителей предложенный метод может служить и для определения солей Fe^{2+} (в момент взятия пробы). Э. М.

3720. О полярографическом изучении воды Уриажа. Сообщение I. Казо, Канелла, Канелла [Sur une étude polarographique de l'eau d'Uriage. (Première note). Cazaux P., Canellas J., Canellas J., m-me], Bull. soc. pharmacie Bordeaux, 1954, **92**, № 3, 151—154 (франц.)

Вода Уриажа, имеющая pH 7,0 и минерализацию 11,8 *г/л*, сохранялась до опытов в запечатанных ампулах под азотом. Первая серия опытов полярографич. изучения производилась немедленно после вскрытия ампул с водой. Вода подчиняется полярографич. закону $\lg h_0/h + aC + bC^2$. В воде образуется коллоид немедленно после контакта с атмосферой. После стояния воды в открытом виде в течение 20 час. действие коллоидов на полярографич. максимум полностью исчезает и остается только влияние электролитов. В. К.

3721. О полярографическом изучении воды Уриажа. Сообщение II. Казо, Канелла, Канелла [Sur une étude polarographique de l'eau d'Uriage. (Seconde note). Cazaux P., Canellas J., Canellas, J., m-me], Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1954, **92**, № 4, 245—247 (франц.)

Изучалось старение воды Уриажа при соприкосновении с воздухом. При конц-ии минер. воды от 1 до 3 ч. на 100 наблюдается повышение влияния коллоидов на полярографич. максимум, вызванный растворенным кислородом. При дальнейшем повышении конц-ии минер. воды активность образующихся коллоидов частично маскируется присутствующими электролитами и, начиная с конц-ии 4,7 *г* на 100 становится совершенно незаметной. Полное развитие коллоидов при соприкосновении с воздухом совершается за 1 ч. 45 м. В. К.

3722 К. Общая минералогия. Том 1. Морфологическая кристаллография. Секанина [Mineralogie v eobecná. I. (díl) Morfologická krystalografie. Sekanina Josef; 263 s., Vyd. Masarykova univ. v Brne, Dotisk I., vyd., Praha, SPN, 1954, 24.75 Kčs] (чеш.)

3723 К. Геохимия. Сауков А. А. (Geochemie. Saukov A. A. Z. rus orig. Geochimija, Praha, Wakl. Čs. ak. věd., 1954, 322s., 39 Kčs.) (чеш.)

См. также: Физ.-хим. анализ 3394, 3601, 3614. Применение меченых атомов 3360. Структура и состав воды 3329. Анализ минералов, руд, почв и природных вод 4072, 4073, 4099, 4131, 4136, 4140, 4170. 4174, 4207—4209, 4291, 4682. Распределение элементов в природн. объектах 3669. Синтез минералов 3669. Др. вопр.: история 3012. 3025; новые элементы 3108, 3109, 5719

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3724. Пирролидиндионы-2,3. IV. Дальнейшее изучение таутомерии. Вон, Мак-Кейн (2,3-pyrrolidinediones. IV. Further studies on tautomerism. Vaughan Wyman R., McCane Donald I.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 143—154 (англ.)

В продолжение прежних работ (см. сообщение III, РЖХим, 1954, 18053) с целью получения дополнительных данных, подтверждающих таутомерию 1,5-диарилпирролидиндионов-2,3 с 3-арилиден-2-аминопропионовыми к-тами, приготовлен и подвергнут термич. разложению (*о*-дихлорбензол, 180°, 1 час) 1,5- дифенилпирролидиндион-2,3 (I), меченный C^{14} в положении 2; при этом получен $C^{14}O_2$ (в виде $BaCO_3$) с активностью, соответствующей содержанию C^{14} 94,9 + 2,1% от исходного, что подтверждает предварительную перегруппировку I в изомерную 3-бензилиден-2-фенилиминопропионовую к-ту (II), содержащую C^{14} в положении 1: $C_6H_5CHCH_2COCONC_6H_5$ I ⇄ $C_6H_5CH = CHC(COOH) = NC_6H_5$ II → CO_2 + $C_6H_5CH = CHCH = NC_6H_5$. Заново изучена р-ция между I и фенилгидразином (III). Ранее при этой р-ции получены: 1) в-во (IV) с т. пл. 132° (разл.), которому приписывалась структура $C_6H_5NHNHCOCOCH_2CHC_6H_5NHC_6H_5$ и в-во с т. пл. 2?0° структуры $C_6H_5CHN(NHC_6H_5)COC(=NNHC_6H_5)CH_2$ (Bodforss, Liebigs Ann. Chem., 1927, 455, 41) 2) в-во (V) с т. пл. 124—125° (разл.), которому приписывалась ф-ла $C_{16}H_{14}N_2O$ и в-во (VI) с т. пл. 153,5° структуры 1-анилино-5-фенилпирролидиндиона-2,3 (Bucherer, Russischwili, J. prakt. Chem., 1930, 128, 89). На основании сравнения литературных данных анализа высказано предположение, что IV и V идентичны. В свете прошлых работ (см. сообщения I и II, J. Organ. Chem., 1952, 18, 382, 405) для р-ции между I и III предположена схема: I + $C_6H_5NHNH_2$ III ⇄ [$C_6H_5CH = CHC(=NHC_6H_5)COO^-$ + III ⇄ $C_6H_5CH=CHC(=N^+HNHC_6H_5)COO^-$ + $C_6H_5NH_2$] ⇄ $C_6H_5CHCH_2COCONNHC_6H_5$ VI + $C_6H_5NH_2$. Структура VI подтверждена сильной зеленовато-сине-фиолетовой окраской при действии на VI спирт. р-ра $FeCl_3$; ИК-спектром (хлф.) 5,74 μ и 5,97 μ (две CO-группы) отсутствием поглощения у 6,02 μ (отсутствие C — C-связи), слабым поглощением у 2,93 μ (низкая конц-ия OH), 3,29 μ (NH-связь). Растворимость VI в 5%-ном $NaHCO_3$ (из р-ра VI выделяется действием к-т в неизменном виде) объяснена легкостью изомеризации VI в к-ту (VII): $C_6H_5CHCH = C(OH)CONNHC_6H_5$ ⇄ VI ⇄ $C_6H_5CH = CHC(COOH) = NNHC_6H_5$ VII. Спектр VI в твердом состоянии также подтверждает легкость изомеризации в VII (сильное поглощение у 6,13 μ). С целью непосредственного подтверждения обмена между III и $C_6H_5NH_2$ и образования VI из VII по р-ции аналогичной образованию I из II сравнены ИК-спектры продуктов р-ции: а) 1-(4'-анизил-5-фенилпирролидиндиона-2,3 с III и б) бензилиденпировиноградной к-ты с III и VI. Все спектры оказались идентичными. Для подтверждения спектроскопич. данных изучена р-ция между I и 1—N^{15}—III и между 1—N^{15}—I и III. В первом случае получен 1—N^{15}—VI, содержащий столько же N^{15}, как и исходный 1-N^{15}-III; во втором случае получен неактивный VI и $C_6H_5N^{15}H_2$. Полученные данные подтверждают обмен между

$C_6H_5NH_2$ и III (схему р-ции I с III см. выше). Поскольку синтез VII из бензилиденпировиноградной к-ты и III приводит к VI, анил бензилиденпировиноградной к-ты действительно является промежуточным при получении VI из I и III. К р-ру 0,02 моля метилового эфира β-фенил-β-фениламинопропионовой к-ты (получена с выходом 86,5% кипячением ~12 час. 1,4-дифенилазетидинона с насыщ. метанольным HCl, т. пл. 105—106° из CH_3OH) в 50 *мл* дихлорэтана + 15 *мл* сухого пиридина прибавляют по каплям 3 *мл* метоксалилхлорида, через 3 часа, разбавляют 50 *мл* эфира, промывают 100 *мл* воды, из органич. слоя выпариванием в вакууме выделяют метиловый эфир β-фенил-β-N-метоксалил-N-фениламинопропионовой к-ты (VIII), выход 95%, т. пл. 75,5—76° (из бзл.-петр. эф.). Смесь CH_3ONa (0,07 *г* Na, 20 *мл* абс. CH_3OH) и 0,9 *г* VIII оставляют на 4 часа, нейтрализуют рассчитанным кол-вом CH_3COOH в 50 *мл* воды, извлекают эфиром, получают 0,5 *г* 4-карбметокси-1,5-дифенилпирролидиндиона-2,3, (IX), т. пл. 196—199° (разл.; из CH_3OH при 0°). IX получен также из метилового эфира метоксалилуксусной к-ты и бензилиденанилина в эфире (см. Simon, Conduché, Ann. chim. phys., 1907(8), 12, 1), ИК-спектры обоих препаратов IX идентичны. 0,125 моля $CH_2(C^{14}N)_2$ перемешивают 2 часа при 70—80° с CH_3COBr, разгонкой выделяют нитрил 1-C^{14}-пировиноградной к-ты, выход 54,3%, т. кип. 87—91°, который омыляют (конц. HCl, 70°, 2 часа) до 1-C^{14}-пировиноградной к-ты (X), выход 38%, т. кип. 40—60° (18 *мм*). Из X по Реймеру (Reimer, J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, 785) действием бензальдегида в присутствии 10%-ного NaOH (не более 12°, 50 мин.) получена 1-C^{14}-бензилиденпировиноградная к-та (XI), выделена в виде Na-соли, выход 46%; подкислением водн. р-ра соли конц. HCl выделена XI, выход 47% (на соль), т. пл. 68—69°. К р-ру 0,0038 моля XI в 15 *мл* абс. спирта добавляют по каплям р-р 0,0039 моля $C_6H_5NH_2$ в 5 *мл* абс. спирта, перемешивают 30 мин., добавляют 25 *мл* абс. спирта, кипятят 1 час, получают 2-C^{14}-I, выход 80%, т. пл. 158—160° (разл.). Аналогично с использованием $C_6H_5N^{15}H_2$ приготовлен 1-N^{15}-I. 0,01 моля 1-N^{15}-I, 0,0104 моля III + 4 капли лед. CH_3COOH кипятят в абс. спирте 30 мин., через 12 час. (~20°) кипятят еще 1 час, добавляют 70 *мл* воды, получают VI, выход 79%, т. пл. 154—155° (разл.; из хлф.-петр. эф.). Л. Я.

3725. ζ- и η-1,1,2,3,4,5,6-Гептахлорциклогексан. Рёйтлер, Землер (ζ-und η-1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan. (Kurze Mitteilung). Reutler Hans, Semmler Fritz), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 2, 460—461 (нем.)

Ранее Римшнейдером (см. Angew. Chem., 1952, 64, 597; РЖХим, 1954, 26971) было определено пространственное строение изомеров 1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-гептахлорциклогексанов (I) с т. пл. 154° (ζ-I) и 101° (η-I). Для ζ-I определена конфигурация *ЭП. Э. Э. П. Э. Э*, для η-I *ЭП. Э. П. Э. Э. П*. Для подтверждения конфигурации произведено определение дипольных моментов для ζ-I и η-I Последние получены хлорированием ε-1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлорциклогексана. ζ-I, т. пл 153—154°; найден дипольный момент 1,2 *D*. Для η-I, т. пл. 100°, дипольный момент 0,7 *D*. Определение вели в C_6H_6 при 24—25° (см. Hettand E., Acta Chem. Scand., 1948, 2, 679) в приборе, описанном ранее (РЖХим, 1955, 51285). По этим определениям ζ-I соответствует конфигурация *ЭП. Э. Э. П. Э. Э*, а η-I *ЭП. Э. П. Э. Э. П*. Для первого вычислен дипольный момент 1,4 *D*, а второго 0,8 *D*. Результаты согласуются с определениями конфигурации для ζ-I и η-I, произведенными Римшнейдером. Г. Г.

3726. Стереохимия некоторых 2,5-дизамещенных диоксанов. Саммербелл, Стивенс (The stereochemistry of several 2,5-disubstituted dioxanes. Summerbell Robert K., Stephens James R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 24, 6401—6407 (англ.)

Описанный в предыдущем сообщении (см. реф. 3877) 2,5-*бис*-(иодметил)-*п*-диоксан (I) действием CH_3COOK превращен в 2,5-*бис*-(ацетоксиметил)-*п*-диоксан (II) и затем в 2,5-*бис*-(оксиметил)-*п*-диоксан (III). III действием конц. HNO_3 окислен в *п*-диоксандикарбоновую-2,5 к-ту (IV). IV при помощи горячего 22%-ного р-ра KOH превращена с 10%-ным выходом в стереоизомерную *п*-диоксандикарбоновую-2,5 к-ту (V). Обратный переход V → IV происходит в тех же условиях с 64%-ным выходом, т. е. IV является более устойчивым стереоизомером. Изомеризовать диметиловые эфиры IV и V (VI и VII соответственно) с помощью CH_3ONa не удалось. IV и V не изомеризуются при кипячении с конц. HNO_3 или HCl (к-той). Показано, что V является *цис*-, а IV—*транс*-изомером, так как только V удалось разложить на оптические антиподы. *Цис*-конфигурация V подтверждена образованием V при гидролизе мономерного ангидрида (VIII). IV при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ образует смешанный ангидрид IV и CH_3COOH (IX), дающий при гидролизе IV. IX при 100° превращается в полиангидрид *транс*-кислоты (X). По аналогии с известными работами (Marckwald W., Ber., 1904, 37, 1045) сделан вывод, что III, как и IV, является *транс*-изомером. Отсюда I и II тоже приписаны *транс*-конфигурации, так как в р-циях, связывающих их с III, не затрагиваются С-атомы, ответственные за геометрическую изомерию. *Цис*-2,5-*бис*-(иодметил)-*п*-диоксан (XI) получен восстановлением VII с помощью $LiAlH_4$ в *цис*-2,5-*бис*-(оксиметил)-*п*-диоксан (XII), превращенный в тозилат, который при действии NaJ дал XI. Таким же рядом р-ций IV превращена в I. Отсутствие общих промежуточных продуктов и разные конечные продукты (XI и I) этих двух рядов превращений доказывает отсутствие изомеризации в них и подтверждает конфигурации исследуемых в-в. Некоторые из синтезированных в-в *транс*-ряда оказались идентичными или родственными в-вам, ранее полученным взаимодействием глицерина (XIV) с конденсирующими средствами. Так показано, что продукт конденсации XIV с CH_3COOH «диглицериндиацетат» (Battegay M. и др., C. r. Acad. Sci., 1929, 188, 796) идентичен с II, а полученный из него «диглицерин» с III. «Дианхлоргидрин», полученный при действии HCl на XIV (Fauconnier M., Sanson J., Bull. Soc. Chim. France, 1887, [2], 48, 237), является *транс*-2,5-*бис*-(хлорметил)-*п*-диоксаном, так как может быть превращен в I (Stoehr C., J. prakt. Chim., 1887, [2], 55, 78) и оба они в один и тот же *транс*-2,5-*бис*-(аминометил)-*п*-диоксан (XV). Высказано предположение, что при конденсациях XIV образуются все возможные структурные и геометрические изомеры. Показано, что *бис*-(нитратомеркурметил)-*п*-диоксан (XVI) и *бис*-(иодмеркурметил)-*п*-диоксан (XVII), служащие исходными для I, тоже обладают *транс*-строением. Р-ция образования XVI и XVII из аллилового спирта (XVIII) и Hg-солей в противоположность конденсациям XIV стереоспецифична. Более высокие т-ры плавления *транс*-изомеров 2,5-дизамещенных *п*-диоксанов объяснены тем, что для этого ряда именно *транс*-изомеры обладают *ПП*- или *ЭЭ*-конфигурациями. XVI получают взаимодействием 2,16 моля HgO в 300 *мл* конц. HNO_3 и 1000 *мл* воды с 300 *мл* XVIII. XVI растворяют в 10%-ной NaOH и действием водн. р-ра KJ превращают в XVII. Из XVII кипячением с 700 *г* J и 1000 *г* KJ в 2500 *мл* воды в присутствии C_6H_6 (24 часа) получают I, выход 90%, т. пл. 158° (из бзл.). 1,27 моля I нагревают 9 дней с 8,72 моля CH_3COOK и 3 *л* лед. CH_3COOK в присутствии KJ и получают II, выход 50%, т. пл. 124° (из воды).

0,62 моля **II** кипячением с 600 *мл* 3%-ного р-ра HCl-газа в CH_3OH (1 час) превращают в **III**, выход 82%, т. пл. 90° (из бзл.-изопропилового сп.). 0,32 моля **III** окисляют с помощью 665 *мл* конц. HNO_3 (*d* 1,42) до **IV**·H_2O, выход 92%, т. пл. безводн. 275°. При окислении $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ выход **IV** ниже. **IV** получают также окислением **I** с помощью конц. HNO_3, выход 28%. 0,45 моля **IV** изомеризуют в **V**, нагревая (100°, 24 часа) с 2250 *мл* 22%-ного водн. р-ра KOH, т. пл. **V** 178° (из ацетона). **V** в тех же условиях (100°, 19 час.) дает **IV**·H_2O. 1,14 ммоля **V** частично разделяют на оптические антиподы с помощью 1,14 ммоля бруцина (**XIX**) в ацетоне. Первая порция соли **V** с **XIX** после обработки конц. р-ром NH_4OH и удаления **XIX** с помощью $CHCl_3$ дает р-р NH_4-соли **V**, α —1,02° ± 0,05°; из второй порции соли **V** с **XIX** получают NH_4-соль с α +0,2° ± 0,05°. **VI**, т. пл. 143°, получают, действуя на **IV** CH_3OH и HCl (газом) или CH_2N_2 в эфире. **VII**, т. пл. 92°, получают аналогичным путем из **V**. **IX** синтезируют, растворяя 0,0678 моля **IV** в 100 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$, выход 80%, т. пл. 151° (из $[CH_3CO]_2O$). Нагреванием **IX** (170°, 15 мин., подконец вакуум 5 *мм*) получают **X**; не плавится, при гидролизе дает **IV**. При перегонке 3,27 *г* **X** в вакууме (5 *мм*) получают **VIII**, выход 72% (неочищ. в-во), т. пл. 75—77° (осажден из C_6H_6 пентаном), легко гидролизуется и полимеризуется. 0,013 моля **VII**, восстанавливают 0,052 моля $LiAlH_4$ в 350 *мл* эфира, выход **XII** 0,23 *г* (некристаллизующееся масло). Из **X** по методу Типсона (Tipson R. S., J. Organ. Chem., 1944, 9, 235) получают **XIII**, выход 12%, т. пл. 88° (из бзл.-лигр.). Из 0,94 ммоля **XIII** и 0,013 моля NaJ в 20 *мл* ацетона (кипячение 4,25 часа) синтезируют **XI**, выход 94%, т. пл. 97° (из CH_3OH). **VI** с помощью $LiAlH_4$ превращают в **III** (кипячение 19 час.). Тозилат **III**, т. пл. 205°. с помощью NaJ в ацетоне переводят в **I** (кипячение 14 час.). Из 0,054 моля **I**, 0,127 моля CH_3COOK и 35 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 17 час) получают *транс*-2-иодметил-5-ацетоксиметил-*п*-диоксан, выход 24%, т. пл. 68° (из воды). *Транс*-2-иодметил-*п*-диоксанкарбоновая-5 к-та, т. пл. 148° (из толуола), получена с выходом 1% при окислении **I** по методу Фишера (Fischer H. O. Z. и др., Helv. chim. acta, 1937, 20, 1227). *Транс*-2,5-*бис*-(фениламинометил)-*п*-диоксан, т. пл. 166—169° (из бзл.-сп. с примесью NaOH) и *транс*-2-иодметил-5-фениламинометил-*п*-диоксан, т. пл. 72° (из сп.-воды с примесью NaOH), получают из 0,014 моля **I** и 0,14 моля анилина в 50 *мл* ксилола (кипячение 8 час.). 0,0054 моля **I** действием 80 *мл* конц. NH_4OH (140°, 3 часа) превращают в **XV**, выход 63%, т. пл. 134° (после возгонки при 11 *мм*); дибензамид, т. пл. 235°. Н. В.

3727. Заторможенное внутреннее вращение и реакционная способность в ряду аминопроизводных бифенила. Литвиненко Л. М., Цукерман С. В., Греков А. П., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 2, 265—268

С целью установления взаимосвязи между пространственной конфигурацией и реакционной способностью в ряду аминопроизводных бифенила, которые содержат в 2,2′-положениях карбометоксильные группы (КГ), затрудняющие внутреннее вращение ароматич. ядер в молекулах этих соединений, изучена кинетика р-ции ацилирования *п*-нитробензоилхлоридом 4-аминобифенила (**I**), 4-амино-4′-нитробифенила (**II**), 4-амино-2,2′-дикарбометоксибифенила (**III**), 4-амино-4′-нитро-2,2′-дикарбометоксибифенила (**IV**) и метилового эфира *м*-аминобензойной к-ты (**V**) в бензольном р-ре при 25 и 50°. За ходом р-ции, которая протекает по ур-нию второго порядка, следили по расходованию аминов, определяя их конц-ию потенциометрич. титрованием $NaNO_2$. Ниже приводятся соответственно константы скорости при 25 и 50° (K_i, *лмоль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), предэкспоненты (*лмоль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергии (*ккал моль*$^{-1}$) и энтропии (*кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$) активации: **I**: 0,533 ± 0,010; 1,11 ± 0,02; 7,1·10³; 5,6; —42,8; **II**: 0,0505 ± 0,0011; 0,118 ± 0,003; 2,9·10³; 6,5; — 44,7; **III**: 0,257 ± 0,012; 0,458 ± 0,012; 4,5·10²; 4,4; —48,5; **IV**: 0,0661 ± 0,0021; 0,130 ± 0,003; 4,1·10²; 5,2; —48,6. *K* при 25° для **V** = 0,257 ± 0,012. Влияние КГ на реакционную способность исследуемых аминов обусловлено конкурирующим взаимодействием двух эффектов: 1) электроноакцепторным действием КГ, которое ведет к уменьшению скорости ацилирования; 2) их пространственным влиянием, изменяющим геометрич. конфигурацию молекулы и ограничивающим внутреннее вращение в системе бифенила, что является причиной ослабления сопряжения между группами NO_2 и NH_2 и, значит, увеличения скорости ацилирования. Сравнение скоростей ацилирования **I**, **II**, **III**, **IV** и **V** показывает, что пространственный эффект КГ в небольшой степени перекрывает их электроноакцепторное действие. Вводится понятие о пространственном факторе ослабления сопряжения (F), равном $(\kappa_I/\kappa_{II})/(\kappa_{III}/\kappa_{IV})$ и являющимся мерой пространственного влияния 2,2′-заместителей, ослабляющих взаимодействие между 4,4′-заместителями. Для КГ в данной серии р-ций $F_{25°} = 2,71$, а $F_{50°} = 2,65$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51791. С. Ц.

3728. Пространственное влияние метиленовых групп. VII. Фентон, Де-Уолд, Арнольд (The steric effect of methylene groups. VII. Fenton Stuart W., DeWald Arthur E., Arnold R. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 979—984 (англ.)

Изучена кинетика щел. гидролиза этиловых эфиров бензойной (**I**), гидринденкарбоновой-4 (**IIa**) (гидринден = Г), 5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-1 (**IIIa**) (5,6,7,8-тетрагидронафталин = ТГН) к-т и 7-диметил-

COOR
а $R = C_2H_5$, $R' = H$
б $R = C_2H_5$, $R' = N(CH_3)_2$
в $R = R' = H$
г $R = H$, $R' = N(CH_3)_2$
COOR
III R′

аминопроизводного (**IIб** и **IIIб**) в 69, 98%-ном (по весу) этаноле. За ходом р-ции, протекающей по ур-нию второго порядка, следили титрометрически. Ниже для каждого из эфиров приводятся соответственно значения констант скоростей при 25 и 55° ($k \cdot 10^3$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) логарифмов предэкспоненты (*л.моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергий (*ккал моль*$^{-1}$), теплот (*ккал моль*$^{-1}$) и энтропий *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-1}$) активации: **I**, 59,2 ± 1,0; 750 ± 12; 10,9; 16,5 ± 0,2; 15,8 ± 0,2; —19,3. **IIa**, 8,55 ± 0,16; 121 ± 2; 10,5; 17,2 ± 0,2; 16,5 ± 0,2; —20,8. **IIIa**, 2,69 ± 0,06; 41,1 ± 0,5; 10,4; 17,7 ± 0,2; 17,0 ± 0,2; —21,4. **IIб**, 1,68 ± 0,04; 29 ± 1,1; 10,8; 18,5 ± 0,4; 17,8 ± 0,4; —19,7. **IIIб**, 1,16 ± 0,05; 19,5 ± 0,5; 10,5; 18,3 ± 0,4; 17,7 ± 0,4; —20,8. Наблюдающиеся неравенства $k_{IIa} > k_{IIIa}$ и $k_{IIб} > k_{IIIб}$ являются свидетельством того, что метиленовые группы (МГ) пятичленного кольца (МГ-5) в орто-положении по отношению к группе $COOC_2H_5$ оказывают на ее реакционную способность меньший стерич. эффект (СЭ), чем аналогичные группы шестичленного кольца (МГ-6). МГ **IIб** и **IIIб** играют двоякую роль: *о*-МГ по отношению к группе $COOC_2H_5$ вследствие СЭ затрудняют ее гидролиз, а СЭ, вызываемый МГ в орто-положении к $N(CH_3)_2$-группе, приводящей к ослаблению ее взаимодействия с ароматич. кольцом, способствует увеличению скорости гидролиза. Это с учетом большей вели-

чины СЭ у МГ-6 должно проявиться в следующем неравенстве: $k_{IIа}/k_{IIIа} > k_{IIб}/k_{IIIб}$, что и подтверждается на опыте. О том, что СЭ у МГ-6 больше, чем у МГ-5, свидетельствуют также УФ-спектры: соответствующие полосы у производных ТГН менее интенсивны, чем у аналогичных производных Г. Ниже для указанных в-в, а также для свободных к-т (**IIв** и **IIг**, **IIIв** и **IIIг**) приведены значения $\lambda_{макс}$ (*mμ*) УФ-спектров (в 95%-ном сп.) и их интенсивности. **IIIа**, 237 (ε 8000), 236 (ε 1600); **IIа**, 236 (ε 10 200), 288 (ε 2400); **IIIб**, 233 (ε 10 000), 294 (ε 9700); **IIб**, 236 (ε 10 500), 306 (ε 15 400); **IIIв**, 235 (ε 6000), 285 (ε 1300); **IIв**, 234 (ε 8600), 287 (ε 2200); **IIIг**, 230 (ε 9200), 288 (ε 7300) **IIг**, 233 (ε 10 100), 300 (ε 12 000). Вопрос о характере взаимодействия заместителей друг с другом и с ароматич. кольцом авторы трактуют с позиций концепции резонанса. К диазораствору, приготовленному из 0,15 моля 1-амино-ТГН (**IV**), 70 *мл* 40%-ной водн. HBr, 1 *л* воды и 0,16 моля $NaNO_2$ в 70 *мл* воды, добавляют р-р 35 *г* KBr и 65 *г* HgBr в 110 *мл* воды, выпавшее комплексное соединение промывают эфиром и нагревают в смеси со 100 *г* KBr до полного разложения комплекса, добавляют воды и 1-бром-ТГН (**V**) экстрагируют C_6H_6, выход 76,4%, т. кип. 95,5—97°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5821. Синтез **V** описан подробно и по другой схеме: 1-ацетамино-ТГН $\xrightarrow{Br_2}$ 1-ацетамино-4-бром-ТГН $\xrightarrow{HCl}$ 1-амино-1-бром-ТГН $\xrightarrow{NaNO_2,\ HBr + H_3PO_2}$ **V**. Р-р Li-органич. соединения **V** из 0,12 моля **V**, 0,26 г-атома Li и 225 *мл* безводн. эфира обрабатывают твердой CO_2, **IIIв** извлекают 1%-ной KOH и осаждают подкислением, сублимируют при 120°/5 *мм*, выход 68%, т. пл. 150,5—151,5° (из CH_3NO_2) Действием диазоэтана (0,055 моля) в эфире на 0,045 моля **IIIв** получают **IIIа**, выход 90,5%, т. кип. 118—119°/1,6 *мм*, n_D^{25} 1,5326. К 0,22 моля **IV** в 325 *мл* лед. CH_3COOH по каплям прибавляют р-р 0,44 моля Br_2 в 180 *мл* того же р-рителя (половину в течение 1 часа при $\sim 20°$ и остаток 4 часа при 55—60°). После дополнительного нагревания 1,5 часа при 65—70° HBr-соль 1-амино-2,4-дибром ТГН (**VI**-амин) отфильтровывают и разлагают щелочью, выход **VI** 94%, т. пл. 43,2—43,8° (из водн. сп.). К кипящей смеси 0,1 моля **VI** в 400 *мл* лед. CH_3COOH, 60 *мл* 40%-ного формальдегида и 150 *г* амальгамы Zn (Martin E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 1440) в течение 7 час. добавляют 300 *мл* конц. HCl и нагревают еще 17 час., р-р отделяют от Zn, обрабатывают 50%-ной NaOH и 1-N,N-диметиламино-4-бром-ТГН (**VII**) поглощают C_6H_6, выход 89%, т. кип. 102°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,5885. Из 0,06 моля **VII** аналогично **IIIв** получают **IIIг**, неочищ. в-во сублимируют при 155°/5 *мм*, т. пл. 165,8—166,3° (из CH_3NO_2). Из 0,04 моля **IIIг** аналогично **IIIа** получают **IIIб**, выход 97%, т. кип. 125,5—128°/0,4 *мм*, т. пл. 19—20°, n_D^{25} 1,5552. Из 0,23 моля 4-хлор-Г аналогично **IIIв** и **IIIг** получают **IIв**, неочищ. в-во сублимируют при 120°/5 *мм*, выход 55,3%, т. пл. 152,5—153,5° (из CH_3NO_2); в виде побочного продукта здесь изолирован ди-(4-гидриндил)-кетон, выход 16%, т. пл. 78,2—78,8°. Из 0,05 моля **IIв** аналогично **IIIа** и **IIIб** получают **IIа**, выход 96,8%, т. кип. 108—109°/1,8 *мм*, n_D^{25} 1,5315. К перемешиваемой смеси 0,084 моля **IIв** в 30 *мл* конц. H_2SO_4 и 60 *мл* безводн. $CHCl_3$ добавляют 0,12 моля NaN_3 с такой скоростью, чтобы т-ра поднялась до 50—55° и ее поддерживают до прекращения выделения газа, выливают на лед и подщелачивают 50%-ной NaOH. 4-амино-Г (**VIII**) экстрагируют эфиром, выход 86,5%, т. кип. 73—74°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5884. К 0,1 моля **VIII** в 200 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 0,22 моля Br_2 в 80 *мл* того же р-рителя при $\sim 20°$ 1 час (половину) и затем при 50—55°, нагревают 3 часа при 65—70° и перемешивают еще 14 час. при $\sim 20°$. Путем таких же, как и при синтезе **VI**, операций выделяют 4-амино-5,7-дибром-Г (**IX**), выход 93,6%, т. пл. 57,5—58° (из 50%-ного сп.). Ацетильное производное **IX** имеет т. пл. 222—222,5° (из толуола). Из **IX** по методике, аналогичной для синтеза **VII** (0,02 моля **IX**, 80 *мл* лед. CH_3COOH, 45 *г* амальгамы Zn, 15 *мл* 40%-ного формальдегида, 95 *мл* конц. HCl прибавляются 11 час., кипячение 24 часа, экстракция смесью C_6H_6 и эф.) получают 4-N,N-диметиламино-7-бром-Г (**X**), выход 79%, т. кип. 93—93,5°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5913. Описан также подробно синтез **X** по схеме: 4-ацетамино-Г $\xrightarrow{Br_2}$ 4-ацетамино-7-бром-Г $\xrightarrow{HCl}$ 4-амино-7-бром-Г $\xrightarrow{CH_2O + HCOOH}$ **X**. Из 0,046 моля **X** аналогично **IIв**, **IIIв** и **IIIг** получают **IIг**, неочищ. в-во сублимируют при 175°/5 *мм*, выход 66%, т. пл. 183—183,8° (из CH_3NO_2). Из 0,04 моля **IIг** аналогично **IIа**, **IIIа** и **IIIб** получают **IIб**, выход 87,1%, т. кип. 132,5—135°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,5717, т. пл. 44,5—45,5° (из эф.). Л. Л.

3729. Реакционная способность перфторуглеводородов и некоторых их производных. Кнунянц И. Л. В сб.: Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 716—721

Инертность перфторалканов объясняется состоянием сильного окисления атомов углерода и полным экранированием С—С-связей перфторалканов. Инертны также в-ва, у которых перфторалкильные остатки связаны с электроноейтр. или электронофильными радикалами. Перфторалкильные остатки, связанные с электронодонорными группами, становятся более активными, что видно на примере р-ций перфторпропилена со спиртами и меркаптанами, когда наряду с продуктами присоединения спирта по месту двойной связи образуются и продукты замещения атома F в CF_3-группе на алкоксил: $CF_3 - CF = CF_2 + ROH \rightarrow RO - CF_2 - CF = CF_2$. Способность атома F к обмену объясняется способностью CF_3-группы оттягивать электроны от соседней с ней электронодонорной группы атомов. Тем же объясняются и случаи алкильной перегруппировки. Электронофильный характер CF_3-группы, проявляющийся в легкой радикализации в-в, в которых эта группа соединена с электронофильным атомом или радикалом, показан на примере CF_3J. Сильный электронофильный характер CF_3-группы ведет также к потере основных свойств у $(CF_3)_3N$ и $(CF_3)_2O$. На основании вышесказанного делается заключение о равномерном распределении неподеленной пары электронов между тремя связями С—N в $(CF_3)_3N$ или двумя О—С связями в $(CF_3)_2O$. Рассматривая реакционную способность перфторолефинов на примере их р-ций с галоидами, N_2O_4 и др., автор приходит к выводу о сильном сопряжении связей в молекулах этих в-в в момент р-ции, о электронном истощении π-связи в этих соединениях вследствие сильного электроностягивающего действия атомов F, что делает перфторолефины акцепторами электронов. Вследствие этого начальным актом в р-циях присоединения к перфторолефинам автор считает анионоидную атаку и показывает это на примере р-ций этих соединений со спиртами. Способность атомов F во фторорганич. соединениях к сопряжению рассматривается также на примере термич. разложения различных солей перфторкарбоновых к-т: $CF_3 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - COO \vdots Na \rightarrow CF_3 - CF_2 - CF = CF_2 + F^- + CO_2 + Na^+$. Этими же причинами объясняется так же отли-

чие крекинга перфторуглеводородов от крекинга парафинов. В. В.

3730. Электрический эффект диэтоксифосфинильной группы. Фридман, Джаффе (The electrical effect of the diethoxyphosphinyl group. Freedman L. D., Jaffe H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 920—921 (англ.)

Остаток арилфосфиновых к-т $PO(OH)_2$ снижает активность бензольного ядра по отношению к электрофильному замещению. Измерение вызываемого им электрич. эффекта затруднено сильной диссоциацией арилфосфиновых к-т (I). Поэтому ориентацию в бензольном ядре I изучали на их диэтиловых эфирах (II). Диэтоксифосфинильный остаток относится к электронопритягивающей группе заместителей. Определены константы диссоциации (р*K*) синтезированных II, отвечающих общей ф-ле $YC_6H_4PO(OC_2H_5)_2$, где Y — заместители кислого или основного характера. Даны Y, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, р*K* и значение σ — вычисленной константы замещения, описанной Хамметтом (Hammett L. P., Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940): *n*-COCH, 93, —, —, 105—107, 3,60, 0,60; *м*-COOH, 92, —, —, 85—86, 3,65, 0,55; *n*-NH_2, 76, —, —, 115—119, 2,22, 0,84; *м*-NH_2, 95, —, —, 47—50, 3,09, 0,53; *n*-OH, 47, —, —, 93—34, 8,28, 0,73; *м*-OH, 15, —, —, 67—69, 8,66, 0,56; *n*-$COOC_2H_5$, 79, 137—149/0,3, —, —, —; *м*-$COOC_2H_5$, 80, 143—147/0,3, —, —,—; *n*-NO_2, 88, 139—144/0,3, —, —, —; *м*-NO_2, 79, 133—137/0,2, —, —, —. Ю. З.

3731. Реакционная способность арилциклоалкенов. III. Молекулярные соединения тринитрофлуоренона с некоторыми замещенными нафталинами. Клемм, Спрейг (Chemical reactivities of arylcycloalkenes. III. Molecular compounds of trinitrofluorenone with some substituted naphthalenes. Klemm L. H., Sprague J. W.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 9, 1464—1471 (англ.)

С целью изучения реакционной способности циклоалкенилнафталинов была исследована копланарность 1-(1'-нафтил)-1-циклогексена (I), 1'-(1'-нафтил)-1-циклопентена (II), 1-(2'-нафтил)-1-циклопентена (III), 1-(2'-нафтил)-1-циклогексена (IV), 2-метилнафталина (V) и 1-метилнафталина (VI). В качестве меры копланарности авторы приняли кажущийся коэфф. устойчивости (*K*) комплексов I—VI с 2,4,7-тринитрофлуореноном (ТНФ). *K* измерен по интенсивности поглощения света при 460 *мμ* р-ром комплексов 1 : 1 в лед. CH_3COOH при разных относительных кол-вах углеводородов и ТНФ в р-ре методом непрерывных вариаций. II—VI дают с ТНФ хорошо кристаллизующиеся комплексы (из CH_3COOH), т. пл. II-ТНФ, 124—125°; III-ТНФ, 147,5—148,5°; IV-ТНФ, 128—129°; V-ТНФ, 125—126°, VI-ТНФ 161—162°; I твердого комплекса не дает. В пределах конц-ий 0,01—6,27 молей углеводорода на 1 *л* и разных конц-иях ТНФ получены следующие *K*: I 16,0; II 21,6; III 64; IV 50,5; V 27,6; VI 27,5. Величина абсорбции комплексов (A_c) связана с *K* молярной конц-ией ТНФ (C_{TO}), молярной долей не вошедшего в комплекс углеводорода (N_H) и молярным коэфф. поглощения (ε_c) комплекса ур-нием $A_c/N_H \cdot C_{TO} = K\varepsilon_c - K(A_c/C_{TO})$, хорошо согласующимся с эксперим. данными. Авторы предложили модели комплексов. Даны спектры поглощения комплексов в ТНФ в пределах 330—600 *мμ*. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45771. И. К.

3732. Реакционная способность арилциклоалкенов. IV. Некоторые вицинальнодизамещенные циклопентены и циклогексены с метильным и нафтильным заместителями. Клемм, Зиффер (Chemical reactivities of arylcykloalkenes. IV. Some vicinal disubstituted cyclopentenes and cyclohexenes bearing naphtyl and methyl groups. Klemm L. H., Ziffer Herman), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 182—189 (англ.)

С целью изучения природы олефинов, образующихся при дегидратации 1-арил-2-метилциклоалканонов-1, с помощью HCOOH были дегидратированы 2-метил-1-(1'-нафтил)-циклогексанол-1(I), 2-метил-1-(1'-нафтил)-циклопентанол-1 (II), 2-метил-1-(2'-нафтил)-циклопентанол-1 (III) и 2-метил-1-(2'-нафтил)-циклогексанол-1 (IV). При этом получены 3-метил-2-(1'-нафтил)-циклогексен-1 (V), 3-метил-2-(1'-нафтил)-циклопентен-1 (VI), 3-метил-2-(2'-нафтил)-циклопентен-1 (VII) и 3-метил-2-(2'-нафтил)-циклогексен-1 (VIII). Термич. дегидратация 1-метил-2-(1'-нафтил)-циклогексанола (IX) приводит к 2-метил-1-(1'-нафтил)-циклогексену-1 (X). Строение V—VIII установлено озонированием в этилацетате, продукты которого дали положительную пробу Толленса на альдегидную группу и положительную р-цию с 2,4-динитрофенилгидразином (XI), но не образовали иодоформа с NaOJ; после озонирования X дал положительные р-ции с XI и NaOJ, но отрицательную пробу Толленса. При обработке V—VIII озоном (10% избытка) озонирование V прошло на 54, VI на 70, VII на 94 и VIII на 75% (по р-ции с XI). V—VIII были гидроксилированы 10%-ным избытком надбензойной к-ты (45 мин. 20°, 24 часа 0°; в хлф-бзл.; 9 : 1) с последующим кипячением 50—60 час. с 1,3%-ной H_2SO_4. 2-Метилциклопентанон (XII) приготовлен из 2-карбэтоксициклопентанона (XIII) метилированием, размыканием цикла, омылением и пиролизом продукта в присутствии $Ba(OH)_2$. 2-Метилциклогексанон (XIV) получен окислением 2-метилциклогексанола (см. Adams, Johnson, Laboratory Experiments in Organic Chemistry, New-York, 1949, 249), выход 54%, т. кип. 163—166°. Неочищ. I—IV получены взаимодействием гриньяровских реактивов из 74 *г* 1- и 2-бромнафталинов и 41 *г* XIV или 36 *г* XII. Нагревание I—IV с безводн. HCOOH дает соответственно V, выход 44%, т. кип. 137—142°/1 *мм*, тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 89—110° (из CH_3OH), пикрат, т. пл. 55—120° (из абс. сп.); VI, 40%, т. кип. 133—134°/1,2 *мм*, т. пл. 53,5—54° (из CH_3OH), ТНБ, т. пл. 95—96°; VII, 21%, т. кип. 133—134°/1,2 *мм*, комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 123—124°; VIII, 29%, т. кип. 144—146°/1,4 *мм*, ТНБ, т. пл. 83—84°. Чистые V—VIII выделены из комплексов пропусканием их р-ров в C_6H_6 через колонку со смесью салициловой к-ты и целита (1 : 1). К эфир. р-ру CH_3MgJ (из 0,32 *г* Mg, 0,9 *мл* CH_3J и 25 *мл* абс. эф.) прибавлен р-р 2,73 *г* 2-(1'-нафтил)-циклогексанона (т. пл. 85—86°) в смеси 10 *мл* эфира и 15 *мл* C_6H_6, после кипячения 7 час., экстрагирования, сушки и упаривания неочищ. IX прогрет 40 мин. при 170°, получен X, выход 64%, т. кип. 128—130°/0,85 *мм*, т. пл. 56—57° (из CH_3OH). К смеси 110 *г* гидрида натрия и 3,5 *л* C_6H_6 за 2 часа прибавлено 900 *г* диэтилового эфира адипиновой к-ты, а через 2 дня 20 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *л* 10%-ной HCl, при перегонке бензольного экстракта получен XIII, выход 81%, т. кип. 90—95°/5—6 *мм*. Смесь 337 *г* 2-метил-2-карбэтоксициклопентанона (см. Russelberge van, Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1926, [5] **12**, 171), 100 *г* NaOH и 1,5 *л* воды кипятят 12 час. и еще 12 час. с 227 *мл* конц. HCl, выпаривают досуха с 40 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, при пиролизе (300°) получают XII, выход 42%, т. кип. 134—135° И. К.

3733. Активность водородных атомов различного положения при хлорировании *н*-алканов C_6 — C_9. Галанина Р. С. Некрасов А. С., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 4, 701—703

В развитие предыдущих исследований (РЖХим, 1955, 45787.) по термич. хлорированию *н*-алканов при

изучении кинетики этой р-ции с *н*-гексаном (I), *н*-гептаном (II), *н*-октаном (III) и *н*-нонаном (IV) в проточной системе установлено, что скорость замещения хлором первичных атомов Н растет с т-рой, достигая максимума при 235° для I, 260° для II, 250° для III и 240° для IV. Активность первичных атомов Н к замещению на Cl (принимая активность вторичных атомов Н равной единице) составляет при этих т рах 2,4, 3,4, 3, 2,7 соответственно. При оптимальных т-рах, отвечающих хлорированию в паровой фазе, р-ция идет против правила Марковникова с образованием преимущественно первичных монохлоридов, выход которых в случае I 65%, II 67%, III 60%, IV 54%. Понижение т-ры вызывает падение активности первичных атомов Н и активирование вторичных. Предложена ф-ла для определения активности атомов Н в отношении замещения их хлором: $a = H_{(2)}в_1/H_{(1)}в_2$, где a — относительная активность первичных атомов Н; $H_{(2)}$ — число вторичных атомов Н; $H_{(1)}$ — число первичных атомов Н; $в_1$ — выход первичных хлорпроизводных в %; $в_2$ — выход вторичных хлорпроизводных в %. С. С.

3734. Обмен водорода в тиофене индуцированный кислотой. Хальварсон, Меландер (Acid-induced hydrogen exchange in thiophene. Halvarson Kjell, Melander Lars), Arkiv. kemi, 1955, **8**, № 1, 29—32 (англ.)

Измерена относительная скорость (ОС) обмена Т на Н в тиофене (I), содержащем Т в положении 2 или 3. 10 *мл* I и 9 *мл* 59,4%-ной H_2SO_4, содержащей Т, взбалтывают 80 мин. при 25°, продукт перегоняют, разбавив неактивным I до желаемой активности. Получают образец (Iа) со следами Т в положении 2; 3 *мл* Iа взбалтывают 2 раза с 20 *мл* 59,4%-ной неактивной H_2SO_4 и перегоняют. Потеря 2,2% активности соответствует содержанию в Iа производного I с Т в положении 3; 10 *мл* I и 6 *мл* 69%-ной H_2SO_4, содержащей Т, взбалтывают 26,5 часа при 40°. Продукт обрабатывают, как указано выше, получают образец (Iб) со следами Т в положении 3; 2 *мл* Iа или Iб взбалтывают с 20 *мл* 59,4%-ной неактивной H_2SO_4 при 25° в течение различных промежутков времени. Р-цию прерывают прибавлением льда. Продукт р-ции сжигают и определяют содержание Т (см. Melander, Arkiv. kemi, 1950, **2**, 211, 257—260). ОС обмена Т (в направлении от I к к-те) в положении 2 в 955 ± 140 (максим. ошибка) раз больше ОС обмена Т в положении 3 Е. К.

3735. Новый тип реакции переноса цепи. Рильи, Де-Тар (A new type of chain transfer reaction. Relyea Douglas I., DeTar DeLos F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 1202 (англ.)

Ранее (DeTar, Sagmanli S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 965) были получены данные, указывающие на то, что разрыв связи C—N в солях диазония происходит в кислой среде гетеролитически (А), а в щел. среде — гомолитически (Б). При изучении р-ций диазотированного 2′-амино-4-метилбензофенона (I) установлено, что в протекающих по пути Б р-циях имеется стадия внутримолекулярного переноса цепи (II) → (III).

I → [схема: II (C₆H₄·–CO–C₆H₄–CH₃)] → [III (C₆H₅–CO–C₆H₃·–CH₃)]

Перемешиванием I (в виде фторбората) с CCl_4 и NaOH с последующим хроматографированием получена маслянистая фракция, содержащая 3-метилфлуоренон (IV) (выход 10%), 2′-хлор-4-метилбензофенон (V) (10%), а также 2-хлор-4-метилбензофенон (VI) (10%), образовавшийся при взаимодействии III с CCl_4. В-ва идентифицированы и определены количественно по ИК-спектру, который сравнивался с ИК-спектрами чистых в-в: IV ($\lambda_{макс}$ 10,88 μ), V (10,78 μ) и VI (10,69 μ), т. пл. 51—52°. В водн. р-ре NaCl при наличии кислой р-ции I дает смесь 2′-окси-4-метилбензофенона (выход 21%), V (14%) и IV (60%), не содержащую, однако, VI, так как в ИК-спектре отсутствует $\lambda_{макс}$ 10,69 μ. Аналогично I с NaBr в качестве единственного галоидопроизводного образует 2′-бром-4-метилбензофенон (VII) отсутствует $\lambda_{макс}$ 10,71 μ). В противоположность этому при р-ции Зандмейера I с Cu_2Br_2 получается смесь VII и 2-бром-4-метилбензофенона (VIII), что установлено сравнением ИК-спектров смеси и заведомых VII ($\lambda_{макс}$ 10.79 μ) и VIII ($\lambda_{макс}$ 10,71 μ), т. кип. 171—172°/3 *мм*. Делается заключение, что р-ция протекает по крайней мере частично по пути Б. При взаимодействии I с NaJ при pH 1 или 7 образуется только одно иодпроизводное — 2′-иод-4-метилбензофенон (IX) ($\lambda_{макс}$ для чистого IX 10,80 μ, т пл. 52—53°), а при pH 11, при меньшем выходе иодпроизводных как IX, так и 2-иод-изомер, так как в ИК-спектре содержатся $\lambda_{макс}$ 10,69, 10,80 и 10,88 μ. Г. П.

3736. Присоединение аминорадикала·NH_2 к бензолу, толуолу и циклогексену. Симан, Тейлор, Уотерс (Addition of the amino-radical, ·NH_2, to benzene, toluene, and cyclohexene. Seaman H., Taylor P. J., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4690—4691 (англ.)

Исследована ранее описанная р-ция (Davies и др., J. Chem. Soc., 1951, 2463), в которой было показано, что свободный радикал ·NH_2, образующийся при восстановлении NH_2OH Ti-солями, реагирует с C_6H_6, давая небольшие кол-ва нестойкого продукта (I), разлагающегося при кипячении с разб. к-той с образованием дифенила (II). I является основанием, медленно разлагающимся уже при 18—20°, и быстрее при нагревании, с образованием NH_3, анилина и II, а при каталитич. восстановлении — анилин, NH_3, и, вероятно, C_6H_6, наряду с другими в-вами, содержит, повидимому, диаминоциклогексадиен $CH = CH — CH(NH_2) — CH = CH — CHNH_2$ (III) и бис-аминоциклогексадиенил $(H_2NC_6H_6—)_2$ (IV). К-ты и щелочи превращают IV в II, а III в анилин. В условиях той же р-ции $CH_3C_6H_5$ дает следы продукта аналогичного I, а не $C_6H_5CH_2NH_2$; это показывает, что NH_2-радикал преимущественно взаимодействует с ароматич. ядром, а не с CH_3-группой. С циклогексеном (V) получено масло, содержащее циклогексиламин (VI); первичным продуктом р-ции является аддукт — радикал ·$CH(CH_2)_4CHNH_2$ (VII), который далее восстанавливает в VI. К эмульсии 50 *мл* C_6H_6 и 200 *мл* воды прибавляют одновременно в атмосфере N_2 в течение 45 мин. 250 *мл* 1 н. р-ра $NH_2OH·HCl$ и ~0,9 н. р-р $TiCl_3$ в кол-ве, рассчитанном на 80% образования ·NH_2-радикалов, отделяют слой C_6H_6, добавляют к водн. слою для осаждения Ti^{4+} 30 *г* H_3BO_3 и 150 *мл* NH_4OH (*d* 0,88) и отфильтровывают осадок. Проба фильтрата с $Ca(OCl)_2$ на анилин отрицательная. Прибавляют к фильтрату 100 *мл* 40%-ного NaOH, экстрагируют 12 × 60 *мл* эфира и по испарении экстракта (без нагревания) получают 0,8 *г* I, дающего характерные р-ции первичного алифатич. амина и разлагающегося в течение 2 недель на NH_3, анилин и II. При кипячении I с к-тами или щелочами отгоняют II с водяным паром; в водн. р-ре присутствует анилин. I обесцвечивает на холоду водн. р-р $KMnO_4$ и присоединяет H_2 в спирт. р-ре в присутствии Ni-катализатора при 18—20° под давлением; катализат содержит NH_3, анилин и C_6H_6. Из свежеприготовленного I и 1%-ного р-ра *о*-HOC_6H_4CHO, получено в-во, т. пл. 143—147°, отличающееся по со-

ставу от дисалицилиденовых производных III и IV. Из толуола с NH_2OH и $TiCl_2$ получают основание (VIII), подобное I, салицилиденовое производное, т. пл. 174° (разл.); при кипячении VIII образуется *п*-толуидин. Р-ция с V дает красновато-коричневое масло, выделяющее N_2 при обработке HNO_2 и образующее нитрозамин; 1,2-диамина не обнаружено. Перегонкой при 31°/13 *мм* (130°/760 *мм*) выделен VI, идентифицированный в форме N-циклогексил-N′-α-нафтилтиомочевины, т. пл. 142°; при 120—130°/13 *мм* перегоняется смесь VI и вторичного амина, который, как и неперегоняющийся остаток, т. пл. ~75°, повидимому, является полимерами VII. О. Ч.

3737. Теоретические основы окислительно-гидролитических превращений органических соединений. Шемякин М. М., Щукина Л. А. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 757—764

Статья содержит теоретич. обоснование открытого и изученного авторами нового типа превращений органич. молекул — окислительно-гидролитич. расщепления связи С — С. Приводятся ссылки на 23 эксперим. работы авторов, подтверждающих развиваемые ими взгляды. Расщепление связи С—С при окислении органич. в-в рассматривается как процесс, происходящий в две стадии: образование вначале в результате окисления группировки атомов, способной к гидролитич. расщеплению, и затем расщепление связи С—С под действием гидролизующих средств.

$>C(OH)-C<-C(=O)-$ II $>C(OH)-C<-\overset{+}{N}(=O)-\bar{O}$ III

Сам окислитель во многих случаях оказывается неспособным расщепить связи С — С. Изучение причин, характера и механизма гидролитич. расщепления связи С — С привело к выводу, что эта р-ция возможна у всех соединений, имеющих группировку атомов типа (I) по схеме:

$$>\overset{\alpha}{C}-\overset{\beta}{C}(OH)< \rightleftarrows >C-C(O^-)< + H^+ \rightleftarrows >C{=}O + HC<.$$

При наличии у α-атома С электронодонорных (напр., CH_3, O^- и др.), а у β-атома С электроноакцепторных (напр., COOH, CHO, NO_2 и др.) заместителей под воздействием pH среды и т-ры водород гидроксильной группы приобретает заметную склонность к диссоциации, а связь С — С, подлежащая расщеплению, оказывается поляризованной в достаточно сильной степени. Особенно сильно это проявляется при наличии эффекта сопряжения σ- и π-связей, напр. у β-оксикарбонильных соединений (II) и у β-оксинитросоединений (III), расщепляющихся чрезвычайно легко. При одинаковых в отношении электронного характера заместителях у группировки I влияние их на процесс расщепления взаимно парализуется и расщепление оказывается затруднено или вовсе невозможно. Таким образом, гидролитич. расщепление становится возможным при окислении молекулы до определенного состояния. Это положение иллюстрируется авторами на ряде примеров. Л. П.

3738. Механизм гидролитического расщепления углерод-углеродных связей. III. Гидролиз α-нитро -и α-сульфонилкетонов. Пирсон, Андерсон, Алт (Mechanism of the hydrolytic cleavage of carbon-carbon bonds. III. Hydrolysis of α-nitro and α-sulfonyl ketones. Pearson Ralph G., Anderson David H., Alt Leslie L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 527—529 (англ.)

Исследована кинетика щел. гидролиза 3-кетодигидробензотиофен-1-диоксида (I), щел. и нейтр гидролиза нитроацетона (II) и ω-нитроацетофенона (III). Для I и II р-ции проводились в водн. р-ре, а для III — в воде, содержащей 4% диоксана. За ходом р-ции следили полярографич. (для I) и спектрофотометрич. (для II и III) методами. Р-ция в основном имеет псевдопервый порядок. В случае I на 1 моль кетона расходуется 2 моля иона OH^- и р-ция описывается ур-нием: скорость=k·[кетон] $[OH^-]^2$. При щел. гидролизе II и III с 1 молем кетона реагирует только 1 моль иона OH^- и р-ция описывается ур-нием: скорость=k·[кетон] $[OH^-]$. Предполагается, что гидролиз протекает по следующему механизму: $RCOCH_2X + OH^- \rightleftarrows RC(O^-)(OH)CH_2X$ (а); $RC(O^-)(OH)CH_2X + B \rightleftarrows RC(O^-)_2CH_2X + BH^+$ (б); $RC(O^-)_2CH_2X \rightarrow RCOO^- + {}^-CH_2X$ (в) (B — ион OH^-, или молекула какого-либо другого основания). В случае I стадии (а) и (б) быстрые, а (в) — медленная. Специфика механизма гидролитич. расщепления I, II и III зависит от степени стабильности образующихся в стадии (в) промежуточных карбанионов. При гидролизе II и III в стадии (а) существенное значение играет гидратация кетона и в отсутствие щелочи здесь имеет место диссоциация гидрата: $RC(OH)_2CH_2NO_2 \rightleftarrows RC(O^-)(OH)$-$CH_2NO_2 + H^+$. В нейтр. среде k в ходе гидролиза нитрокетонов уменьшается вследствие ингибирующего действия образующихся в результате р-ции ионов H^+. Предыдущие сообщения см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 926, 930. С. Ц.

3739. Строение ацилнитратов. Бертон, Прейлл (The structure of acyl nitrates. Burton H., Praill P. F. G.), J. Chem. Soc., 1955, March, 729—731 (англ.)

Для выяснения, участвуют ли в хим. р-циях ацилнитратов $RCONO_3$ ионы ацилия RCO^+, исследовали р-ры, приготовленные взаимодействием $AgNO_3$ и $RC{=}OCl$ в безводн. CH_3CN (ε ~ 39). Полученные р-ры ацилнитратов обрабатывали соответствующими к-тами, что в присутствии ионов RCO^+ должно бы было вызвать образование ангидридов: $RCO^+NO_3^- + RCOOH \rightleftarrows \rightleftarrows (RCO)_2OH^+NO_3^- \rightleftarrows (RCO)_2O + HNO_3$, но, как правило, ангидриды при этом не образуются. При взаимодействии р-ров ацилнитратов с анизолом, вместо ожидаемых кетонов $C_6H_5CCH_3 + RCO^+ \rightarrow RCOC_6H_4OCH_3 + H^+$ получен нитроанизол. Таким образом эксперим. данные не подтверждают участия RCO^+ в р-циях ацилнитратов. Обсуждается возможность другого типа ионизации: $RCOONO_2 \rightleftarrows RCOO^- + NO_2^+$. А. К.

3740. Реакции нуклеофильного замещения в ароматических системах. Часть IV. Кинетика реакции *о*- и *п*-галогеннитробензолов с пиперидином и морфолином. Чапман, Паркер, Сонс (Nucleophilic displacement reactions in aromatic systems. Part IV. Kinetics of the reactions of *o*- and *p*-halogenonitrobenzenes with piperidine and with morpholine. Chapman N. B., Pakker R. E., Soanes P. W.), J. Chem. Soc., 1954, June, 2109—2114 (англ.)

Изучалась кинетика р-ции *п*- и *о*-галогеннитробензолов $XC_6H_4NO_2$, где X=*п*-F (I), *о*-F (II), *п*-Cl (III), *о*-Cl (IV), *п*-Br (V), *о*-Br (VI), *п*-J (VII), *о*-J (VIII) с пиперидином (IX) и морфолином (X) в спирт. р-ре при 40—90°. В случае I и II прекращали р-цию добавкой HCl (к-ты), экстрагировали неизменившиеся I и II C_6H_6, водн. р-р подщелачивали, добавляли небольшое кол-во дитионита натрия (для разрушения летучих N-нитрофенилпиперидинов). IX или X отгоняли с паром и оттитровывали к-той. В остальных случаях р-цию прекращали добавлением H_2SO_4 и кол-во ионов галогенов определяли потенциометрически с Ag-электродом. На каждый моль I—VIII потребляется 2 моля амина, так как образующаяся соль амина р-ции не подвергается. В случае I и II потребляется несколько меньше 2 молей, однако разница эта мала и при вы-

числении константы скорости (k) ею пренебрегают. Р-ция бимолекулярна $k = [2{,}303/2t\,(0{,}5a - b)] \cdot \lg [b \times \times (0{,}5a - x) / 0{,}5a\,(b - x)]$, где t — время, a и b — начальные конц-ии, x — кол-во прореагировавшего в-ва. Перечисляются нитропроизводное, амин, найденные значения $E_{ккал}$ и lg A: **II**, **IX**, 14,8, 7,0; **II**, **X**, 13,8, 5,4; **IV**, **IX**, 18,1, 6,4; **VI**, **IX**, 18,3, 6,8; **VI**, **X**, 17,7, 5,6; **VIII**, **IX**, 19,2, 6,9; **I**, **IX**, 13,2, 5,3; **I**, **X**, 12,9, 4,0; **III**, **IX**, 17,1, 5,3; **V**, **IX**, 16,8, 5,2; **V**, **X**, 17,7, 5,1; **VII**, **IX**, 18,0, 5,5. Величина E определена с точностью $\pm 0{,}5$ *ккал*, A $\pm$ 0,5. Реакционная способность для пара-производных убывает в ряду $F \gg Cl \sim Br > J$. В среднем E для орто-соединений больше, чем для пара-соединений на 1—1,5*ккал*, однако величина предэкспонента для них значительно выше. Это ведет к тому, что в области исследованных т-р скорость р-ции с орто-соединениями больше. Авторы полагают, что реакция идет по простому бимолекулярному механизму через переходный комплекс хиноидной структуры типа (*A*). Основное условие для нуклеофильного ароматич. замещения — это искажение делокализованной π-орбиты группой NO_2; индуктивные эффекты атомов галогена имеют сравнительно мало значения. Р-ции орто-соединений осложнены стерич. эффектами. Часть III см. РЖХим, 1956, 701. И. Б.

X, Y, $=N^+$, O^-, O^- *A*

3741. Изучение условий области применения и механизма реакции Рихтера. Баннетт, Раухат, Кнутсон, Бассел (Studies on the conditions, scope and mechanism of the von Richter reaction. Bunnett J. F., Rauhut Michael M., Knutson David, Bussell George E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5755—5761 (англ.)

На примере ряда галоидопроизводных нитробензола (**I**) изучена р-ция с KCN по Рихтеру, протекающая с образованием галоидбензойных к-т. Проведение этой р-ции в разных р-рителях (водн. спиртах — CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, глицерине, пинаколе, диэтиленгликоле, 2-метил-2-гексаноле, 5-метил-5-деканоле, C_6H_6, пиридине, диоксане, ацетонитриле) при разных кол-вах KCN, т-рах и продолжительностях показало, что превращение *п*-$BrC_6H_4NO_2$ в *м*-BrC_6H_4COOH и *п*-$ClC_6H_4NO_2$ в *м*-ClC_6H_4COOH проходит полнее (% превращения соответственно 37 и 42) в водн. C_2H_5OH с большим избытком KCN при относительно низкой т-ре (кипение р-ра и продолжительности 48 час. При аналогичной р-ции в запаянной трубке с 2 молями KCN на 1 моль **I** при 150° за 1 час превращение составило (даны исходное производное нитробензола (**II**), конечное производное бензойной к-ты (**III**), % превращения): 4-иод-**II**, 3-иод-**III**, 40; 3,5 дихлор-**II**, 2,4-дихлор-**III**, 30; 3,5-дибром-**II**, 2,4-дибром-**III**, 18; 3,4-дибром, **II**, 2,3-дибром **III**, 16: 2,5-дибром **II**, 2,5-дибром-**III**, 7. В тех же условиях превращение 2-бром-**II** в 3-бром-**III** и 2,4-дибром-**II** в 3,5-дибром-**III** проходит всего на 2%, а 2,3-дибром-**II** в 3,4-дибром-**III** на 1%. 3-Фтор-**II**, 4-фтор-**II**, 4-динитро-**II** и 2,6-дибром-**II** карбоновых к-т (КК) не дают. Эти данные показывают, что COOH-группа обычно вступает не в пара-, а в орто-положение к месту, освобождаемому NO_2-группой. Относительно малые выходы КК в указанных р-циях объясняются гидролизом или алкоголизом CN-ионов, восстановлением нитросоединений щел.-спирт. средой или CN-ионами и образованием аморфных побочных продуктов, содержащих COOH-группы. Несмотря на неудачу выделения промежуточно образующихся нитрилов, их непродолжительное существование экспериментально обосновано быстротой гидролиза, например, *м*-хлорбензонитрила в условиях р-ции Рихтера. Опыты с соединениями, содержащими дейтерий, показали, что при действии спирт. р-ра KCN на 4-хлор-**II** или на **II**, наряду с образованием соответственно *м*-хлор-**III** и **III**, происходит обмен водородами между ароматич. соединениями и растворителем. К. Х.

3742. О реакции переоксикарбонилирования среди β-*п*-нитрофиленилсеринов. Елфимова-Фелкина, Фелкин, Велварт (Sur une réaction de trans-hydroxycarbonylation dans la série des β-*p*-nitrophénylsérines. Elphimoff-Felkin I., m-me, Felkin H., Welvart Z.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 143—146 (франц.)

Рассмотрен механизм ранее изученной р-ции (C. r. Acad. sci, 1952, **234**, 1627; РЖХим, 1954, 32315), которая рассматривается как пример р-ций переоксикарбонилирования, имеющих значение при биогенезе некоторых природных соединений. Ввиду того, что р-ция оксикарбонилирования, напр., $RCHO + CH_2(R')COR'' \rightleftarrows RCH(OH)CH(R')COR''$ (в общем виде $A + B \rightleftarrows AB$) обратима, можно предполагать, что образовавшееся соединение AB будет частично распадаться в присутствии реактивов A′ или B′, способных вступать в р-цию с составными частями (A или B). Если вновь образовавшиеся соединение (A′B или AB′) будет в свою очередь оксикарбонильным производным, то происходящая р-ция может быть названа р-цией переоксикарбонилирования. Рассмотрены и экспериментально изучены следующие возможные пути вышеуказанного превращения шиффова основания строения (**Ia**) в эфир оксиаминокислоты (**IIб**); 1) прототропный механизм обращения конфигурации у C_α без разрыва

$$\underset{OH}{\overset{\beta}{ArCH}} - \underset{N=CHAr}{\overset{\alpha}{C}}HCOOC_2H_5\ \textbf{Ia}\ (\textit{эритро}) + \textbf{III} \rightarrow \underset{OH}{\overset{\beta}{ArCH}} - \overset{NH_2}{\underset{\alpha}{C}}HCOOC_2H_5\ \textbf{IIб}\ (\textit{трео})$$

$C_\beta - C_\alpha$-связи, ведущий к переходу L-*эритро* в D-*трео*-форму; 2) механизм переоксикарбонилирования в двух вариантах: а) с разрывом $C_\beta - C_\alpha$-связи и с рекомбинацией освободившегося альдегида с избытком присутствующего эфира глицина $NH_2CH_2CCOC_2H_5$ (**III**) в эфир оксиаминокислоты — при этом должна происходить полная рацемизация; б) без предварительного разрыва $C_\beta - C_\alpha$-связи путем прямого нуклеофильного воздействия C'_α реактива на C_β в шиффовом основании. В этом случае должна происходить инверсия из L-*эритро*- в L-*трео*-форму. Эксперим. проверка показала, что при воздействии на **Ia** метилового эфира гликоколя образуется смесь производных метиловых и этиловых эфиров *п*-нитрофенилсерина и что, следовательно, р-ция проходит одновременно и с разрывом и без разрыва $C_\beta - C_\alpha$-связи. Исследование оптических свойств **Ia** после р-ции с **III** выяснило, что образующийся эфир оксиаминокислоты сильно рацемизован, но содержит преобладающее кол-во D-*трео*-формы. Рацемизация **Ia** происходит с заметной скоростью также под влиянием других оснований, напр., анилина, что говорит о неустойчивости связи между C_β и C_α в щел. среде. Основной вывод из опытов сводится к тому, что прототропный механизм играет лишь подчиненную роль при переходе **Ia** (*эритро*-форма) в **IIб** (*трео*-форма). В основном происходит переоксикарбонилирование благодаря тому, что в щел. среде существует равновесие между исходным оксикарбонильным производным и его составными частями (A и B). Введение избытка реактива, напр. **III**, способного реагировать с одной из них, нарушает равновесие и приводит к образованию рацемич. эфира оксиаминокислоты. Е. К.

3743. Реакция пропиолактона с ариламинами и с сульфамидами. Херд, Хайо (Reaction of pro-

piolactone with arylamines and with sulfonamides. Hurd Charles D., Hayao Shin), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5562—5563 (англ.)

Исследован механизм синтеза N-(2-карбоксиэтил)-сульфаниловой к-ты (I) из пропиолактона (II) и сульфаниловой к-ты (III). Вопреки ранее высказанному мнению (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5889) показано, что **II** реагирует непосредственно с амино-, а не с сульфогруппой **III**, и промежуточный β-карбоксиэтиловый эфир сульфаниловой к-ты (**IV**) не образуется. Объяснить невозможность выделения **IV** его нестойкостью нельзя, так как при взаимодействии **II** с Na-солью *п*-аминобензойной к-ты (**V**) образуется N-(*п*-карбоксифенил)-β-аланин (**VI**), а не β-карбоксиэтиловый эфир *п*-аминобензойной к-ты (**VII**), который достаточно устойчив и не обнаруживает тенденции к алкилированию аминогруппы. Продукт взаимодействия **II** и Na-соли бензолсульфокислоты не алкилирует *п*-броманилин, что также доказывает путь синтеза **I**. Na-соли сульфамидов легко реагируют с **II**: из *п*-броманилида *п*-толуолсульфокислоты (**VIII**) получают N-(2-карбоксиэтил)-N-(*п*-бромфенил)-*п*-толуолсульфамид (**IX**), идентичный полученному из N-(*п*-бромфенил)-β-аланина (**X**) и *п*-толуолсульфохлорида (**XI**). Приведены новые р-ции: из *п*-тиоцsecurityанилина (**XII**) и **II** получают N-(*п*-тиоцианфенил)-β-аланин (**XIII**): акрило-*п*-толуидид (**XIV**) (полученный через гидракрило-*п*-толуидид) при р-ции с Br_2 дает 2,3-дибромпропионо-*п*-толуидид (**XV**); N,N-дифенил-β-аланин (**XVI**) при р-ции с Cl_2 дает N,N-*бис*-(трихлорфенил)-β-аланин (**XVII**). 0,15 моля **II** прибавляют при 0° по каплям к 0,1 моля **V** в 100 *мл* воды, смесь перемешивают 1 час при 0° и 3 часа при 25°; подкислением HCl (к-той) выделяют **VI**, выход 73%, т. пл. 197—198,5° (разл., из водн. CH_3OH). 0,15 моля **II** приливают в течение 5 мин. при размешивании к р-ру 35,9 *г* **VIII** в 200 *мл* воды с 5,6 *г* NaOH, перемешивают 1 час и оставляют при 25° на 12 час. Подкислением HCl (к-той) выделяют осадок, растворяют его в C_6H_6 и бензольный р-р извлекают водн. р-ром $NaHCO_3$. Щел. р-р извлекают эфиром, эфирный р-р смешивают с бензольным, удаляют р-ритель и остаток размешивают с р-ром $NaHCO_3$, из которого подкислением HCl (к-той) получают **IX**, выход 40,5%, т. пл. 133—134° (из водн. CH_3OH), выделяют 59,5% исходного **VIII**, нерастворимого в $NaHCO_3$. Кипячением 3 часа р-ра 11,6 *г* **X** и 9,1 *г* **XI** в 30 *мл* C_5H_5N и 150 *мл* C_6H_6 получают 9 *г* **IX**. К р-ру 56,4 *г* *п*-нитроанилида *п*-толуолсульфокислоты (**XVIII**) и 7,8 *г* NaOH в 500 *мл* воды при ~50° прибавляют по каплям 14 *г* **II**, смесь при 50° перемешивают 1,5 часа и оставляют на 12 час. при 25°; дальнейшая обработка аналогична описанной при получении **IX**, выделяют N-(2-карбоксиэтил)-N-(*п*-нитрофенил)-*п*-толуолсульфамид, выход 21,4%, т. пл. 150—151° (из водн. CH_3OH), и 77% исходного **XVIII**. Р-р 0,04 моля **II** и 0,04 моля **XII** в 60 *мл* ацетона кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель и остаток обрабатывают описанным выше способом, получают **XIII**, выход 61%, т. пл. 159—160° (из водн. CH_3OH), и 32% исходного **XII**. Через р-р 4,9 *г* **XVI** в 50 *мл* $CHCl_3$ пропускают при 10° в течение 1 часа Cl_2, р-р промывают водой и встряхивают с 10%-ным р-ром NaOH, выделившиеся 2,75 *г* Na-соли **XVII** обрабатывают разб. HCl и получают 1,4 *г* **XVII**, т. пл. 169,5—170° (из CH_3OH). Р-р 4,2 *г* Br_2 в 30 *мл* CH_3COOH приливают в течение 15 мин. к р-ру 4,2 *г* **XIV** в 70 *мл* лед. CH_3COOH при 90°, после размешивания (1 час) при 100° охлаждают и оставляют на 12 час. при 20°, разбавлением водой выделяют **XV**, выход 87,5%, т. пл. 152° (из водн. ацетона). Т. К.

3744. К изучению механизма синтеза производных хинолина. Мошев, Жанковская-Ясинская (Ze studiów nad przebiegiem syntezy połączeń grupy chinoliny. Moszew Jan, Żankowska-Jasińska Wanda), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 541—548 (польск.)

Конденсация арилалкилкетонов с тиокарбамидом теоретически может протекать в двух направлениях с образованием либо 3,4-, либо 2,4-производных хинолина. Обнаружено образование только 2,4-производных, что, вероятно, связано с пространственным влиянием заместителей. 10 *г* 1,1-дифенилбутанона-2 и 15 *г* тиокарбамида нагревают 7 час. (150—290°) и разбавляют смесь 50 *мл* C_6H_6. Выделяют 2-бензгидрилметил-4-анилинохинолин (I), выход 7 *г*, т. пл. 189—190° (сп.), т. пл. пикрата 252° (сп.), т. пл. HCl-соли 125—130° (сп. + HCl - к-та). 5 *г* **I**, 10 *г* KOH и 75 *мл* C_2H_5OH нагревают 4 часа при 200°, разбавляют 20 *мл* воды и подкисляют HCl (к-той). Выделяют 2-бензгидрилметил-4-оксихинолин (II), выход 100%, т. пл. 252—253° (сп.), т. пл. пикрата — 189° (сп.), т. пл. HCl-соли 108—110° (сп. + HCl-к-та). 1 *г* **II** нагревают 15 мин. с 5 *мл* $POCl_3$, разбавляют 50 *мл* воды и подщелачивают NaOH. Выделяют 2-бензгидрилметил-4-хлорхинолин (III), выход колич., т. пл. 253—254° (лед. CH_3COOH), т. пл. пикрата 155—156° (сп.), т. пл. HCl-соли 105—106° (сп.). 1 *г* **III** и 30 *г* Zn-пыли нагревают в атмосфере CO_2, сначала осторожно, а затем до красного каления. Продукт отгонки — 2-бензгидрилметилхинолин, т. пл. 119—121°, т. пл. пикрата 217°. Б. Б.

3745. Изомеризация алканов и цикланов. Новиков С. С., Тимофеева Е. А., Успехи химии, 1955, 24, № 4, 471—507

Обзор работ по контактной изомеризации алканов и цикланов и по изучению механизма изомеризации. Библ. 186 назв. О. О.

См. также: Строение органич. соед. 3130—3135, 3145—3147, 3154, 3155, 3157, 3167, 3169—3172, 3193, 3194, 3223, 4003, 4012, 4016, 4027, 4113, 4114, 4159, 4244. Реакционная способность 4775. Механизм и кинетика р-ций 3424—3431, 3434—3439, 3442—3446, 3450, 3453—3457, 3459, 3466, 3467, 3480, 4037—4049, 4055

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3746. Новые методы в химии ацетилена и олефинов. Реппе (Modern methods of acetylene and olefin chemistry. Reppe W.), Riv. combust, 1955, **9**, № 6, 501—558 (англ.)

Доклад на 4-м Всемирном нефтяном конгрессе, посвященный в основном работам автора в области р-ций винилирования, этилинирования, карбонилирования и циклополимеризации ацетилена. М. В.

3747. Катализируемая натрием миграция двойной связи в моно- и диолефиновых углеводородах. Дегидрирование *d*-лимонена в *п*-цимол. Пайнс, Веселли, Ипатьев (Migration of double bonds in olefinic and diolefinic hydrocarbons catalyzed by sodium. Dehydrogenation of *d*-limonene to *p*-cymene. Pines Herman, Vesely J. A., Ipatieff V. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 347—348 (англ.)

Установлено, что в присутствии Na и *о*-хлортолуола (I) или антрацена (II), образующих Na-органич. соединения, бутен-1 (III) переходит в бутен-2 (IV), а *l*-децен (V) — в смесь *цис*-(VI) и *транс*-деценов (VII) общей ф-лы R'CH = CHR". В этих условиях *d* лимонен (VIII) изомеризуется в ментадиен (IX, $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 244 *мμ*), дегидратацией которого получен *п*-цимол (X). Смесь охлажд. до —78° **I**, 22—25 *г* **III**, 3,5 *г* Na и 39—43 *г* циклогексана (А) или бензола (Б) нагревают 3,5—4 часа при 100° (18—21 *ат*) (В) или

150° (27—33 *ат*) (Г) и получают **IV**, выход 1% (А, Б или Б, В, без **I**), 9% (Б, Г без **I**), 10% (А, Б, 1 *г* **I**), 20% (Б, В, 1 *г* **I**), 28% (А, Г без **I**) и 88% (А, Г или Б, Г, 1 *г* **I**). Кипячением 20 час. смеси 20 *г* **V**, 2 *г* Na и 0,5 *г* **I** (или **II**) получают **VI**, выход соответственно 15 и 9%, ИК-спектр 11,0 и 14,3 μ; **VII**, выход 84 и 19%, ИК-спектр 10,3 μ. При кипячении той же смеси без **I** (или **II**) выход смеси **VI** и **VII** 4%. С. К.

3748. **Каталитическое действие ионообменных смол при конденсации карбонильных производных.** **Масталья, Дюрр** (Action catalytique des échangeurs d'ions sur les condensations des dérivés carbonylés. Mastagli Pierre, Durr Georges V.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 268—272 (франц.)

Изучено каталитич. действие ионообменных смол: слабощелочной [аминированная смола типа фенолформальдегидной (АФ): сильнощелочной (типа полиалкилполиамидной (ПА) и сильнокислой (типа сульфированного полистирола (СП)] при конденсации алифатич. альдегидов (**I**). отдельно и в смесях с бензальдегидом (**II**) и фурфуролом (**III**) при повышенной т-ре ($Т_в$) и ~ 20°. ($Т_к$). При повышенной т-ре р-цию проводили с удалением воды по мере ее образования, при ~ 20° р-цию проводили либо при перемешивании (П), либо пропусканием через колонку (К). По увеличивающейся трудности р-ции альдегиды располагаются в ряд: **III** + **I** < **I**, реагирующие каждый в отдельности < бензальдегид + **I**. Ионообменные смолы по активности располагаются в противоположных рядах в зависимости от т-ры р-ции: при $Т_в$, ПА < АФ < СП; при $Т_к$, СП < АФ < ПА. Опыты со слабокислой смолой (содержащей группы COOH) не дали удовлетворительных результатов. Перечисляются исходное в-во, катализатор, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в час., продукты р-ции, выход в %: энантол (**IV**), АФ, 130; 1, энантилиденэнантол (**V**), 40,2; **IV**, СП, 150, 1, **V**, 57; **IV**, ПА, 145; 1, **V**, 16,2; **IV**, ПА, ~ 20 (К), —, **V**, 28,7; **IV**, АФ, ~ 20 (К), —, **V**, 17,5; **IV**, СП, ~ 20 (К), р-ция не прошла; бутанол (**VI**), АФ, 130; 3, 2-этилгексен-2-ал (**VII**), 54,3; **VI**, СП, 150; 3, **VII**, 51,3; **VI**, ПА, 145; 3, осмоление; **VI**, ПА, ~ 20 (К). —. **VII**, 43,4; **VI**, ПА, ~ 20 (П), —, **VII**, 30,8 и бутиралдоль (**VIII**), 30; **VI**, АФ, ~ 20 (К), —, **VII**, 14,8; **VI**, АФ, ~ 20 (П), —, **VII**, 20,5 и **VIII**, 24; **VI**, СП, ~ 20 (К; П), —, р-ция не прошла; CH_3CHO (**IX**), АФ, 130; 3, ацетольдоль (**X**), 16 и метилакролеин (**XI**), 12,6; **IX**, СП, 135; 3, осмоление; **IX**, ПА; ~ 20 (П), —, **XI**, 18,8 и **X**, 8; **IX**, АФ, ~ 20 (П), —, **XI**, 8,8 и **X**, 19; **IX**, СП, ~ 20 (П), —, паральдегид, 56; **IX**, ПА, ~ 20 (К), —, 2- бутилоктен-2-ал-2 (**XII**), 15,4 и гексальдоль 2—3; гексанал (**XIII**), АФ, 130; 2, **XII**, 61,5; **XIII**, СП, 150; 2, **XII**, 41,7; октанал, АФ, 130; 3,2-гексил-децен-2-ал, 47,2; деканал, АФ, 130; 3,2-октил-додецен-2-ал, 39,3; **II** + **VI**. АФ, 110—125; 3, **VII**, 52,5 и этилкоричный альдегид (**XIV**), 5,3; **II** + **VI**, СП, 130—140; 3, **VII**, 34,3 и **XIV**, 16,5; **II** + **VI**, ПА, 115—125; 4, р-ция не прошла; **II** + гептанал (**XV**), АФ, 110—125; 3, **V**, 48,8 и амилкоричный альдегид (**XVI**), 2,4; **II** + **XV**, СП, 130—140: 3, **V**, 27,1 и **XVI**, 12,5; **II** + **XV**, ПА, 115—125; 4, р-ция не прошла; **II** + **IX**, АФ, 110—115; 2, **XI**, 12,5 и коричный альдегид, 12,8; **II** + **IX**, СП, 110—115; 3, **XI**, 8,6; **II** + **IX**, ПА, 110—115; 4, р-ция не прошла; **II** + **VI**, ПА, ~ 20 (К), — **VII**, 45,7 и **XIV**, 29,8; **II** + **VI**. АФ, ~ 20 (К), —, **VII**, 32; **II** + **VI**, СП, ~ 20 (К), р-ция не прошла; **II** + **XV**, ПА, ~ 20 (К), —, **V**, 7,4; **II** + **XV**, АФ, ~ 20 (К), —, р-ция не прошла; **II** + **XV**, СП, ~ 20 (К), —, р-ция не прошла, **II** + **IX**, ПА, ~ 20 (К), —, **XI**, 12,3 и **X**, 9,4: **II** + **IX**, АФ, ~ 20 (К), —, **XI**, 10,7 и **X**, 6,3; **II** + **IX**, СП, ~ 20 (К), —, паральдегид, 24,3. О р-ции **I** с **III** см. РЖХим, 1954, 28776. Г. П.

3749. **Взаимодействие сложных эфиров с солями органических оснований.** **Кламан** (Die Reaktionsweise von Estern mit Salzen organischer Basen. Klamann Dieter), Liebigs Ann. Chem., 1953, 583. № 1, 63—80 (нем.)

Изучено взаимодействие сложных эфиров жирных и ароматич. моно- и дикарбоновых к-т и сульфокислот фенолов и спиртов с солями первичных и вторичных органич. оснований (ср. Monatsch. Chem., 1952, 83, 1398). При взаимодействии фенилацетата (**I**) с хлоргидратом анилина (**II**) происходит отщепление ацильной группы и образуются ацетанилид (**III**) и фенол (**IV**). При взаимодействии же **I** с $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ (**V**) происходит перегруппировка Фриса и образуется *о*-оксиацетофенон (**VI**). Присутствие воды в обоих случаях ведет к омылению **I**. Взаимодействие **II** с бутилацетатом (**VII**), циклогексилацетатом (**VIII**) и бензилбензоатом (**IX**), т. е. соединениями общей ф-лы $R'COOR''$ (где $R' = CH_3$ или C_6H_5, а $R'' = C_4H_9$, C_6H_{11} или $C_6H_5CH_2$), протекает с образованием $R''Cl$, $R'COOH$, $R'CONHC_6H_5$ и C_6H_5NHR''. Из ди-*н*-бутилфталата (**X**) и **II** кроме *н*-C_4H_9Cl и N-*н*-бутиланилина (**XI**) получен фталанил (**XII**). (Показано, что образование анилидов происходит за счет вторичной р-ции между образующейся к-той и **II**). При взаимодействии малонового эфира (**XIII**) с **II** наряду с C_2H_5Cl, N-этиланилином (**XIV**) и дианилидом малоновой к-ты (**XV**) образуется также **III**, этилацетат (**XVI**) и CH_3COOH. При р-ции **XIII** с **XIV** образуется N,N'-диэтилдианилид малоновой к-ты (**XVII**) и **XV**. Фениловый эфир *п*-толуолсульфокислоты (**XVIII**) и фениловый эфир этансульфокислоты (**XIX**) реагируют с **II** аналогично **I**, причем образуется анилид и **IV** (В тех же условиях **XVIII** не реагирует с анилином, а с хлоргидратом диэтиламина (**XX**) не дает сульфамида). Из 2,4-динитрофенилового эфира *п*-толуолсульфокислоты (**XXI**) и **II** получены 2,4-динитрофенол (**XXII**), *п*-толуолсульфанилид (**XXIII**) и *бис*-(2,4-динитрофенил)-амин (**XXIV**). Взаимодействие *п*-толуолсульфонатов алифатич. спиртов с солями аминов приводит к образованию соответствующих галоидалкилов; побочно протекает алкилирование солей аминов. Приводится механизм р-ции для случая эфиров карбоновых к-т, справедливый также для эфиров сульфокислот. Взаимодействие эфиров алифатич. спиртов с солями аминов не является анионоидной бимолекулярной р-цией, а основано на катионной реакционной способности: сначала происходит присоединение катиона X (где X — протон или замещ. ион аммония) к молекуле сложного эфира с образованием комплексного катиона (**XXV**), от которого или отщепляется алкил в виде криптокатиона, реагирующего затем с анионом или с какой-либо молекулой со свободной электронной парой $RCOOR' + HCl \cdot NHR''R''' \leftrightarrows [RCOO(\rightarrow X)R']^+ \; Cl^-$ **XXV** $\rightleftarrows RCOO \rightarrow X + R'^+ + Cl^-$; $R'^+ + Cl^- \rightleftarrows R' \leftarrow Cl$ или $R'^+ + NHR''R''' \rightleftarrows R'NR''R''' + H^{\cdot}$ или **XXV** вступает в бимолекулярную анионоидную р-цию с хлор-ионом, ведущую прямо к образованию алкилхлорида. При взаимодействии эфиров фенола с солями аминов к молекуле эфира сначала присоединяется катион, затем в **XV** рвется связь между мостиковым кислородом и карбонилом (или сульфонильной группой), и ацильная (или сульфонильная) группа отщепляется в виде катиона. В случае первичных и вторичных аминов ацильная группа присоединяется к ним с образованием амидов: **XXV** $\rightleftarrows [RCO \leftarrow N(R''R''')—H + C_6H_5OH]^+ \; Cl^- \rightleftarrows RCONR''R''' + C_6H_5OH + HCl$, а в случае третичных аминов происходит присоединение ацила к ядру (перегруппировка Фриса). **XXI** реагирует иногда по схеме эфиров фенола, иногда по схеме эфиров спиртов, т. е. в зависимости от условий и радикалов происходит расщепление по одну или по другую сторону

мостикового кислорода. Р-ции эфиров сульфокислот и их механизм в основном подобны р-циям эфиров карбоновых к-т. Различие в том, что карбонильная группа может присоединять анионы или молекулы со свободными электронными парами, а сульфонильная группа не может. Поэтому эфиры фенола и карбоновых к-т в присутствии воды омыляются, а эфиры сульфокислот нет. При действии анионов на эфиры сульфокислот и спиртов происходит отщепление группы RSO_3^-, а в случае эфиров сульфокислот и фенолов — группы $C_6H_5O^-$. Исходя из наблюдений о взаимодействии сложных эфиров фенола с солями аминов, сделан вывод, что механизм перегруппировки Фриса заключается в присоединении катиона или ансольвокислоты (X^+) к сложному эфиру фенола и отщеплении ацильного остатка, который затем вступает в ядро той же молекулы, образуя оксикетон, или в ядро другой молекулы с образованием ацилфенилового эфира. Таким образом, перегруппировка Фриса может быть и меж- и внутримолекулярной. Смесь 3,4 *г* **I** и 6,5 *г* **II** нагревают при 200° 30 мин., обрабатывают водой, извлекают эфиром, эфир. р-р промывают разб. HCl, р-ром NaOH и водой и получают **III**, выход 80%. 3,4 *г* **I** и 7,0 *г* **V** нагревают при 260° 13 час. и получают **IV** и **VI**. При нагревании 11,6 *г* **VII** и 19,5 *г* **II** (200°, 5 час.) получают *н*-C_4H_9Cl (16,3%), **XI**, (71,2%) и 1,7 *г* **III**. 14,2 *г* **VIII** и 19,5 *г* **II** нагревают при 200° 7 час., после перегонки на колонке получают 28, 1% циклогексена и 17,2% циклогексилхлорида. Из водн. слоя выделяют 42,3% N-циклогексиланилина и 1,0 *г* **III**. При нагревании 10,6 *г* **IX** и 13,0 *г* **II** (200°, 1,5 часа) получают 44,2% хлористого бензила, 45,8% N-бензиланилина, 72,2% бензойной к-ты и 23,3% бензанилида. При нагревании 14 *г* **X** и 13 *г* **II** (200°, 5 час.) получают 61,9% *н*-C_4H_9Cl, 19,5% **XI** и 98,6% **XII**. Нагреванием (190°, 3 часа) 16 *г* **XIII** и 26 *г* **II** получают 60,1% C_2H_5Cl, CH_3COOH, **XVI**, 52,4% **XV**, 0,55 *г* **III** и 1,4 *г* **XIV**. При нагревании (220°, 3 часа) 4 *г* **XIII** и 8 *г* хлоргидрата **XIV** получают 55,8% C_2H_5Cl, **XV** и 2,4 *г* смеси CH_3COOH и **XVI**. Нагреванием (200°, 4 часа) 3,05 *г* C_6H_5COOH и 6,5 *г* **II** получают бензанилид, выход 73,1%. При кипячении (16 час.) 13 *г* амилацетата, 15 *г* **II** и 25 *мл* лед. CH_3COOH получают 4,7 *г* **III**. Из 6,5 *г* *н*-октилового спирта и 13 *г* **II** при нагревании (175—200°, 5 час.) получают 16,2% *н*-октилхлорида, 14,2% октена-1 и 45,8% N-*н*-октиланилина. Из 12,5 *г* **XVIII** и 13 *г* **II** (200°, 5 час.) получают 7,5% **XXIII** и 90,5% исходного **XVIII**. **XIX** получают из 13 *г* этилсульфохлорида, 9,4 *г* **IV** и 20 *мл* ацетона путем добавления 30 *мл* 20%-ного р-ра NaOH при 15°, выход 93%, n_D^{20} 1,5122. При нагревании 3,75 *г* **XIX** и 6,5 *г* **II** (200°, 5 час.) получают 0,16 *г* этилсульфанилида, т. пл. 57—58° (из водн. сп.). При взаимодействии этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты с NH_4Br, *н*-бутилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (**XXVI**) с **II**, **XXVI** с NH_4Cl, *н*-гексилового эфира *н*-толуолсульфокислоты с $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и *н*-октилового эфира *n*-толуолсульфокислоты с **XX** получают соответственно: C_2H_5Br (51,8%), *н*-C_4H_9Cl (86,0%), *н*-C_4H_9Cl(13,0%), *н*-$C_6H_{13}Cl$ (91,6%), *н*-$C_8H_{17}Cl$ (90,8%). При нагревании (170°, 1,5 часа) 13,6 *г* **XXI** и 10,4 *г* **II** получают 11,6% **XXIV**, 77% **XXII** и 70% **XXIII**. Н. М.

3750. Реакции тиолов и сульфидов. Часть II. Некоторые реакции сернистых аналогов оснований Манниха. Поппелсдорф, Холт (Reactions of thiols and sulphides. Part II. Some reactions of sulphur analogues of Mannich bases. Poppelsdorf F., Holt S. J.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4094—4101 (англ.)

Для дальнейшего доказательства общности свойств оснований Манниха и их сернистых аналогов осуществлен ряд р-ций замещения и алкилирования с помощью последних. Эти процессы протекают очень гладко для 1-этилтиометил-2-нафтола (**I**), хуже — для 3-этилтиометилиндола (**II**) и не удаются в случае применения 4-этилтиометилантипирина (**III**) или соответствующего сульфона. Р-ции **I** и частично **II** с пиперидином (**IV**), морфолином (**V**), тиофенолом (**VI**), толуол-ω-тиолом (**VII**), фталимидом (**VIII**), сукцинимидом (**IX**), NaCN, 2-нитропропаном (**X**), индолом (**XI**), антипирином (**XII**), *n*-крезолом (**XIII**), *n*-бензилфенолом (**XIV**) и 2-нафтолом (**XV**) протекают по схеме: $RCH_2SC_2H_5 + R'H \rightarrow RCH_2R' + C_2H_5SH$ (1). Возможно, что эта р-ция проходит в две стадии: отщепление тиола от сульфида под каталитич. влиянием находящегося в реакционной смеси основания и образование конъюгированного ненасыщ. соединения (*А*), которое и реагирует с R'H с образованием соединения (*Б*). Пониженная активность **II** и отсутствие ее у **III** объяснена затрудненным образованием *А* для этих соединений. Благодаря высокой алкилирующей способности **I** является активным алкилирующим агентом фенольного ряда, имеющим общий характер в противоположность слабо алкилирующим свойствам фенольных оснований Манниха. Лишь р-ция с **IV** и **V** протекает одинаково для **I** и 1-диметиламинометил-2-нафтола; та же аналогия отмечена и в катализируемой щелочью р-ции **I** и оснований Манниха с **VIII**. Р-ция **I** с $(CH_3CO)_2O$ дает ацетильное производное (**XVI**), которое с **VI** уже не реагирует, а с **IV** взаимодействует по схеме (1) лишь при одновременном омылении ацетильной группы. Не реагирует с **IV**, NaCN и **VI** также и тетрагидро-2'-пираниловый эфир **I** (**XVII**), получаемый из **I** и дигидропирана (**XVIII**). Поведение **XVI** и **XVII** подтверждает высказанные соображения о механизме р-ции. Р-ция **I** с этиловым эфиром малоновой к-ты (**XIX**) дает спиро-3,3'-*бис*-(3,4-дигидро-5,6-бензокумарин) (**XX**), а с этиловым эфиром ацетамидомалоновой к-ты (**XXI**) — смесь 3-ацетамидо-3-карбэтокси-3,4-дигидро-5, 6-бензокумарина (**XXII**), гидролизующегося в β-(2-окси-1-нафтил)-аланин (**XXIII**), и диэтилового эфира 2-окси-1-нафтилметилацетамидомалоновой к-ты (**XXIV**). По своему поведению в р-циях с тиоацетамидом (**XXV**), протекающей с образованием ди-(2-окси-1-нафтилметил)-сульфида (**XXVI**), и с кипящей щелочью, приводящей к получению ди-(2-окси-1-нафтил)-метана (**XXVII**), **I** подобен соответствующим кето- и фенольным основаниям Манниха. **II** слабее **I** реагирует с **IV**, NaCN и **VIII** и не реагирует с **VI**, **X** и **XXI**. Аналогичные р-ции проведены с β-этилтио-β-фенилпропиофеноном (**XXVIII**), с **IV** и **VI** они также протекают по схеме (1). 0,01 моля **I** нагревают 2 часа в токе сухого N_2 с 0,05 моля **IV**, **V**, **VI** или **VII** и получают (даны соответственно т-ра р-ции, полученное в-во, выход, т. пл.): кипячение, 1-пиперидинометил-2-нафтол (**XXIX**), 85%, 93—94° (из сп.); кипячение, 1-морфолинометил 2-нафтол, 58%, 116—117° (из сп.); 130°, 1-фенилтиометил-2-нафтол, 65%, 126—127° (из толуола); 130°, 1-бензилтиометил-2-нафтол, 41%, 89° (из циклогексана). Смесь 0,01 моля **I**, 0,01 моля **VIII** и ~40 *мг* KOH нагревают 1 час в вакууме при 180°, охлажд. массу смешивают с горячим

спиртом, содержащим 5 капель CH_3COOH, и получают 1-фталимидометил-2-нафтол, выход 61%, т. пл. 203° (из сп.). Смесь 0,02 моля **I**, 0,03 моля **IX** и ~ 80 *мг* KOH нагревают 1 час в вакууме (150 *мм*) при 150°, смешивают с водн. спиртом, содержащим 9 капель CH_3COOH, и выделяют 1-сукцинимидометил-2-нафтол, выход 65%, т. пл. 141° (из *изо*-C_3H_7OH). К 0,115 моля NaCN в горячей смеси 44,5 *мл* спирта и 11 *мл* воды прибавляют 0,023 моля **I**, кипятят 80 час., затем разбавляют 56 *мл* воды, упаривают в вакууме и прибавлением твердой CO_2 выделяют 2-цианметил-2-нафтол (**XXX**), выход 29%, т. пл. 177° (из водн. сп.); бензоильное производное, т. пл. 143° (из сп.). При щел. гидролизе **XXX**, а также при подкислении фильтрата после удаления **XXX** образуется 2-окси-1-нафтилуксусная к-та, выход соответственно 88 и 29%, т. пл. 147°. Смесь 5 *г* **I**, 20 *мл* свежеперегнанного **X** и 0,92 *г* NaOH кипятят в токе сухого N_2, через час прибавляют еще 10 *мл* **X**, нагревают еще 1,5 часа, охлаждают, подкисляют 25 *мл* 10%-ной CH_3COOH и взбалтывают со 100 *мл* эфира; эфирный слой промывают 4 × 35 *мл* воды, удалением в вакууме р-рителя выделяют 1-(2-метил-2-нитропропил)-2-нафтол, выход 56%, т. пл. 175—176° (разл., из 90%-ного сп.); ацетильное производное, т. пл. 105° (из сп.). Смесь 0,02 моля **I**, 0,02 моля **XI** и каталитич. кол-ва KOH нагревают 1 час при 150°/150 *мм* и получают 3-(2-окси-1-нафтилметил)-индол, выход 52%, т. пл. 151—152° (из водн. сп.). Нагревание смеси 0,02 молей **I**, 0,02 молей **XII** и ~ 80 *мг* KOH в вакууме в течение 1 часа при 150—160° и 2 час. при 190—200° дает 4-(2-окси-1-нафтилметил)-антипирин, выход 82%, т. пл. 201° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 133—134° (из водн. сп.). Аналогичные р-ции 0,02 моля **I** с 0,03 моля **XIII** или **XIV** или с 0,02 моля **XV** дают соответственно 1-(2-окси-5-метилбензил)-2-нафтол, выход 48%, т. пл. 227—228° (разл., из водн. *изо*-C_3H_7OH), дибензоильное производное, т. пл. 194° (из этилацетата); 1-(5-бензил-2-оксибензил)-2-нафтол, выход 38%, т. пл. 220,5° (разл., из лед. CH_3COOH), дибензоильное производное, т. пл. 189—190° (из этилацетата + сп.), *бис*-3,5-динитробензоильное производное, т. пл. 251—252° (из этилацетата); и **XXVII**, выход 77%, т. пл. 200° (из лед. CH_3COOH). **XXVII** получают также кипячением 1 час 0,02 моля **I** с 1,38 *г* NaOH в 10 *мл* воды, выход 0,78 *г*. По аналогии с р-цией между **I** и **XV**, грамин дает с **XV** 3-(2-окси-1-нафтилметил)-индол, выход 45%, т. пл. 151—152° (из водн. сп. + 5 капель CH_3COOH). 2 *г* **XVI**, т. пл. 82° (из сп.), полученного нагреванием при 100° 5 *г* **I** и 5,8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в течение 3 час., при р-ции с 3,9 *г* **IV** дают 1,56 *г* **XXIX**. К 40 *г* **I** в 650 *мл* сухого эфира прибавляют 70,7 *г* **XVIII**, перемешивают, прибавляют 15 капель конц. HCl и оставляют на 6 суток при 20°, затем эфирный р-р промывают последовательно 3 × 200 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 2 × 200 *мл* воды, фильтруют, упаривают досуха, нагревают 30 мин. при 100°/100 *мм* и 30 мин. при 100°/1 *мм* и выделяют **XVII**, выход 35%, т. пл. 58° (из петр. эф. и сп.). Смесь 0,02 моля **I**, 0,03 моля **XIX** и ~80 *мг* KOH нагревают 1 час в вакууме при 160—170° и получают **XX**, выход 68%, т. пл. 314° (из диметилформамида + сп.); аналогичная р-ция 0,07 моля **I** и 0,07 моля **XXI** при 190—200° дает после разделения **XXII**, выход 42%, т. пл. 226° (из диметилформамида + этилацетат), и **XXIV**, выход 8,3%, т. пл. 183,5—184° (разл., из сп.). Кипячение 0,01 моля **XXII** с 10 *мл* конц. HCl и 7,5 *мл* воды в течение 18 час. с последующим многократным упариванием досуха и разбавлением водой, а затем переосаждением к-той из $NaHCO_3$ р-ра дает **XXIII**, выход 46%, т. пл. 286—288° (разл., из 15%-ного NH_4OH). Смесь 2,18 *г* **I**, 0,83 *г* **XXV** и ~40 *мг* KOH нагревают 45 мин. в вакууме при 135—140° и получают 0,76 *г* **XXVI**, т. пл. 160° (из толуола). Смесь 2 *г* **II**, 10 *мл* **IV** и ~40 *мг* KOH кипятят 24 часа и получают 3-пиперидинометилиндол, выход 49%, т. пл. 159°. Кипячение 5 *г* **II**, 4,60 *г* NaCN, 51,5 *мл* спирта и 12,9 *мл* воды в течение 80 час. дает 3-индолацетамид, выход 21%, т. пл. 148—150° (из сп. + эф.); после отделения амида из подкисленного фильтрата выделяют 3-индолилуксусную к-ту, выход 42%, т. пл. 167—168° (из дихлорэтана). Нагревание при 180°/150 *мм* в течение 2,5 часа смеси 0,02 моля **II**, 0,02 моля **VIII** и ~80 *мг* KOH дает 3-фталимидометилиндол, выход 15,4%, т. пл. 182—183° (из сп.); при применении вместо **II** 3-бензилтиометилиндола, выход понижается до 7,8%. Смесь 0,02 моля **XXVIII** и 0,1 моля **IV** кипятят 1 час в токе сухого N_2, оставляют на 12 час. при 0° и выделяют β-пиперидино-β-фенилпропиофенон, выход 77%, т. пл. 94° (из петр. эф.). Смесь 0,01 моля **XXVIII** и 0,05 моля **VI** при нагревании 1 час в токе N_2 при 130° дает β-фенил-β-фенилтиопропиофенон, выход 89%, т. пл. 120—121° (из сп.). Окислением **III** в CH_3COOH действием $KMnO_4$ получают 4-этилсульфонилметилантипирин, т. пл. 172—173° (из CH_3OH). Часть I см. РЖХим, 1955, 23749. К. Х.

3751. Разложение *n*-бутана в присутствии кислорода. Апльби, Эйвери, Мерботт, Сартор (The decomposition of *n*-butane in the presence of oxygen. Appleby W. G., Avery W. H., Meerbott W. K., Sartor A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 8, 1809—1814 (англ.)

Изучалось разложение *н*-бутана в присутствии O_2 в статич. и динамич. условиях при объемных конц-иях O_2 от 0 до 25% и т-рах 486—526°. Отмечено каталитич. ускорение разложения *н*-бутана уже небольшими кол-вами O_2. Реакторы из стекла пирекс были покрыты изнутри KCl. Влияние на состав продуктов р-ции начальной конц-ии O_2 в статич. системе при начальном давлении *н*-бутана 380 *мм*, 500°, времени р-ции 30 сек. и 100%-ном использовании O_2 видно из следующего (перечисляются начальная конц-ия O_2 в % (объемн., % прореагировавшего C_4H_{10} и число молей CO, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8 и H_2O, образовавшихся на 100 молей прореагировавшего *н*-C_4H_{10}, и отношение молей прореагировавших *н*-C_4H_{10} и O_2): 0.00,2,22 (время р-ции 3600 сек.) 0, 1, 67, 25. 27, 55, 3, 15, 0, —; 0.48, 8,8, 0, 0, 32, 16, 15, 39, 0, 43, 11, 15,5; 2,03, 13,4. 0, 0, 52, 22, 21, 42, 1, 34, 25, 6,3; 5,10, 18,2, 0, 3, 46, 28, 13, 38, 4, 36, 52, 3,3; 8,57, 21,3, 0, 3, 49, 29, 13, 38, 3, 35, 79, 2,2; 12,29, 27,9, 5, 0, 44, 28, 12, 39, 6, 28, 95, 2,0; 15, 73, 34,3, 12, 5 42, 32. 13, 37, 3, 27, 98, 1,8; 22,54, 50,8, 24, 6, 53, 42, 12, 42, 5, 15, 91, 1, 8. Скорость разложения *н*-C_4H_{10} уже при 0,5% O_2 была в 100 раз больше, чем без O_2. При конц-ии O_2 меньше 10% число молей *н*-C_4H_{10}, прореагировавших на каждый моль вступившего в р-цию O_2, было обратно пропорционально $^2/_3$ степени конц-ии O_2. Кроме CO, углеродистых соединений, содержащих O, не обнаружено. Добавка O_2 к *н*-C_4H_{10} снижала при пиролизе выход насыщ. углеводородов, особенно метана и этана, а также пропилена, и увеличивало выход этилена и бутилена. В опытах со смесью *н*-бутана и O_2 состава 10 : 1 в проточном реакторе при 503° увеличение времени контакта (t) с 0,5 до 5,7 сек. вызвало рост степени превращения бутана с 4.1 до 19,7%, а использования O_2 с 20,9 до 97,8%. Содержание в продуктах р-ции бутилена упало при этом с 32,5 до 11.4%, а метана возросло с 5,8 до 16,8%. Выход этилена и пропилена также увеличился, однако число молей *н*-C_4H_{10}, прореагировавших на каждый моль O_2, вошедшего в р-ции, оставалось постоянным. Экстраполяцией к $t = O$ определен следующий состав продуктов р-ции: C_4H_8 37, H_2O 46, C_2H_4 5, C_2H_6 5, C_3H_8 3, CH_4 3, CO 1, H_2 1%. Из этого следует, что O_2 действует как дегидрогенизирующий агент. Добавка 10% бутилена снизила конверсию *н*-C_4H_{10} на 20%,

добавка воды не влияла. Повышение т-ры р-ции снижало выход бутилена и увеличивало выход низших углеводородов. При р-ции в стекле без KCl состав продуктов р-ции практически был такой же, лишь кол-во CH_4 увеличилось с 8,5 до 14,4% и появились следы перекисей. Скорость р-ции выражена ур-нием: $-d[C_4H_{10}]/dt = K[C_4H_{10}]^{3/2}[O_2]^{1/2}$. Кажущаяся энергия активации найдена равной 21 *ккал*. Предполагаются следующие первичные р-ции: $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow C_4H_9 + HO_2$; $C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_8 + HO_2$; $HO_2 + C_4H_{10} \rightarrow H_2O_2 + C_4H_9$; $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$; $H_2O_2 \xrightarrow{\text{стенка}} H_2O + {}^1/_2O_2$; $2HO_2 \xrightarrow{\text{стенка}} H_2O + 1{}^1/_2O_2$; $C_4H_9 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$; $CH_3 + C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_9$; $C_4H_9 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_4$; $C_2H_5 + C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_4H_9$. И. Б.

3752. Получение первичных галоидалкилов изостроения $RR'CHCH_2X$ пиролизом галоидгидратов иминоэфиров. Фелкин (Préparation d'halogénures d'alcoyle primaires ramifiés $RR'CHCH_2X$ par pyrolyse des halohydrates d'imino-éthers. Felkin Hugh), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2322—2324 (франц.)

Показано, что можно получать первичные галоидалкилы изостроения $RR'CHCH_2X$ (где $X = Cl$, Br) без примеси вторичных и третичных изомеров пиролизом соответствующих галоидгидратов иминоэфиров. Последние получают из первичных спиртов действием нитрилов в присутствии галоидоводородной к-ты: $RR'CHCH_2OH + C_6H_5CN + HX \rightarrow RR'CHCH_2O{=}C(=NH_2X) \times C_6H_5 \rightarrow RR'CHCH_2X + C_6H_5CONH_2$. Указанным методом синтезированы соединения: $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ (разложением соответствующего галоидгидрата иминоэфира при 110—180°), выход 48% (по спирту), т. кип. 67,5—68,5°, n_D^{20} 1,3982; $(CH_3)_2CHCH_2Br$ (при 120—200°), выход 37%, т. кип. 90,9—91,6°, n_D^{21} 1,4360; $(C_2H_5)_2CHCH_2Br$ (при 100—160°/50*мм*), выход 48%, т. кип. 64—64,1°/49 *мм*, n_D^{22} 1,4512; бромметилциклогексан (при 135—210°/20 *мм*), выход 40%, т. кип. 67,9—68,1°/14 *мм*, n_D^{21} 1,4925. Г. М.

3753. Применение 4-хлорбутен-2-ола-1 в органическом синтезе. Действие на магнийорганические соединения. Колонж, Пуалан (Utilisation du chloro-4 butène-2 ol-1 en synthèse organique. Action sur les composés organomagnésiens. Colonge Jean, Poilane Georges), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 953—955 (франц.)

Действием $SOCl_2$ на бутендиол (I) в присутствии пиридина получен *цис*-4-хлорбутен-2-ол-1 (II). С комплексом Гриньяра II образует с выходами 60—80% α-этиленовые спирты: $2RMgX + ClCH_2CH = CHCH_2OH \rightarrow RH + MgXCl + RCH_2CH = CH\,CH_2OH$. Конфигурация *цис* исходного II сохраняется у образующихся непредельных спиртов. α-Этиленовые спирты путем каталитич. гидрогенизации превращаются в предельные первичные спирты. К смеси 200 *г* I, 150 *мл* пиридина, 350 *мл* безводн. эфира в течение 2,25 часа прибавляли 164 *мл* $SOCl_2$ (т-ра от —5° до 5°), через 2 часа гидролизуют, выход II 41% (теор.), т. кип. 79—81°/11 *мм*, 51—52°/3 *мм*, n_D^{25} 1,4837, d_4^{25} 1,154. Из II и соответствующего RMgX получены: *цис*-пентен-2-ол-1, выход 80%, т. кип. 137—139°. Динитробензоат (ДНБ), т. пл. 60° (из сп.); *цис*-гексен-2-ол-1, выход 72%, т. кип. 94—97°/65 *мм*, 156—158°; ДНБ, т. пл. 52° (из сп.). *цис*-гептен-2-ол-1, выход 68%, т. кип. 82—84°/20 *мм*; n_D^{20} 1,4442, d_4^{20} 0,851, ДНБ, т. пл. 45° (из сп.); *цис*-октен-2-ол-1, выход 71%, т. кип. 87—89°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,850, ДНБ, т. пл. 45° (из сп.), *цис*-6-метилоктен-2-ол-1, выход 60%, т. кип. 93—95°/12 *мм*, ДНБ, т. пл. 33° (из сп.). Гептадиен-2,6-ол-1 (III), выход 76%, т. кип. 75—76°12 *мм*, n_D^{20} 1,4626, d_4^{20} 0,873. Из III каталитич. гидрогенизацией получен гептанол-1, т. кип. 173°, фенилуретан г. пл. 60° (из сп.). *Цис*-4-фенилбутен-2-ол-1, т. кип. 125—126°/11 *мм*, выход 80%, ДНБ, т. пл. 104° (из сп.). Для получения 1-бромоктена-2 (IV) смесь 140 *г* амилвинилкарбинола и 15 *г* пиридина прибавляют в течение 3 час к 100 *г* PBr_3, промывают 200 *мл* воды, извлекают эфиром, выход 89%, т. кип. 73—77°/14 *мм*. Продукт представляет собой смесь первичных (80%) и вторичных (20%) бромидов. Ацетат октен-2-ола-1 (V) получают, нагревая 2 часа смесь 115 *г* IV, 100 *г* плавл. CH_3COONa, 250 *мл* CH_3COOH; CH_3COOH отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 500 *мл* воды и извлекают эфиром. Выход ацетатов 70%. Разгонкой выделяют 10 *г* ацетата вторичного спирта, т. кип. 79—80°/12 *мм*, и 77 *г* ацетата первичного спирта, т. кип 90—94°/12 *мм*. Омыляют 44 *г* V р-ром 10 *г* соды в 200 *мл* спирта. Выход *транс*-октен-2-ола-1 75%, т. кип. 85—87°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4452, d_4^{20} 0,843; ДНБ, т. пл. 60° (из сп.). А. О.

3754. Термическая конденсация изобутилена с формальдегидом. Бломквист, Вердол (The thermal isobutylene-formaldehyde condensation. Blomquist A. T., Verdol Joseph A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 78—80 (англ.)

При термич. конденсации олефинов с CH_2O образуются главным образом непредельные первичные спирты (Bain J. P., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 638; Arnold R. T., Dowdall J. F., там же, 1948, **70**, 2590; Arnold R. T., Amidon R. W., Dodson R. M., там же, 1950, **72**, 2871). С целью получения в-в этого типа, могущих служить промежуточными продуктами для синтеза соединений, способных превращаться в полимеры в результате полимеризации или поликонденсации, изучено взаимодействие CH_2O с изобутиленом в среде $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$. Основными продуктами р-ции являются 3-метилбутен-3-ол-1 (I) и его ацетат (II), а также 3-метиленпентандиол-1,5 (III), его моноацетат (IV) и диацетат (V). Побочными продуктами являются CH_3OH, метилацетат, диацетат 3-метилбутандиола-1,3 (VI) и высококипящие в-ва, строение которых не установлено. При конденсации CH_2O с II главным продуктом р-ции является V (примесь III и IV); среди побочных продуктов найден VI. Нагреванием при 190° смеси 4 молей параформальдегида, 4 молей лед. CH_3COOH, 0,8 моля $(CH_3CO)_2O$, 6 молей изобутилена и последующей обработкой получают фракции (а), т. кип. 132—143°; (б), т. кип. 84—107°/10 *мм*; (в), т. кип. 100°/1,8—2 *мм*. Фракцию а, содержащую I и II, нагревают на паровой бане с 102 *г* CH_3COOH и 4 *мл* безводн. пиридина и получают II, выход 62,5% (на CH_2O), т. кип. 143—144°, n_D^{20} 1,4201; ИК-спектр: 5,75; 6,05; 11,25 μ. Строение II доказано превращением его в изоамилацетат (гидрированием) и в CH_2O (восстановительным озонолизом). Обработкой 12,8 *г* II 25%-ным спирт. KOH получают 6,0 *г* I, т. кип. 131—132°, n_D^{20} 1,4340, d_4^{20} 0,8533; *n*-фенилазобензоат, т. пл. 70—71° (испр., из разб. сп.), Пиролизом II при 550° получают изопрен, выход 73,5%. Из фракции б после ацетилирования получают 18 *г* VI, т. кип. 84°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4258, который метанолизом превращают в изопренгликоль, т. кип. 80°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4420. Фракцию в обрабатывают аналогично а и получают V, выход 13% (на CH_2O), т. кип. 100°/1,8 *мм*, n_D^{20} 1,4457, d_{20}^{20} 1,042; ИК-спектр: 5,75; 6,05; 11,25 μ. Конденсацией 1 моля II с 0,5 моля параформальдегида в присутствии 0,5 моля CH_3COOH, 0,15 моля $(CH_3CO)_2O$ при 165—170° получают V, выход 51,6% (на CH_2O) — 64,3% (на II). Строение V доказано превращением его в CH_2O (вос-

становительным озонолизом) и в диацетат 3-метилпентандиола-1,5 (VII) (гидрированием), выход 95,8%, т. кип. 98—99°/1,8 *мм*, n_D^{20} 1,4308, d_{20}^{20} 1,012. Метанолизом VII получают 3-метилпентандиол-1,5 (VIII); выход 85%, т. кип. 111—113°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4535, d_4^{20} 0,9726; *бис-п*-фенилазобензоат, т. пл. 118—119° (испр.). VIII получен также восстановлением β-метилглутаровой к-ты при помощи $LiAlH_4$. Метанолизом V (330 *г* V, 328 *мл* абс. CH_3OH, 1 *г* Na) получают III, выход 86%, т. кип. 110—111°/0,5—0,8 *мм*, n_D^{20} 1,4785, d_{20}^{20} 1,012; *бис-п*-фенилазобензоат, т. пл. 110—111° (испр. из разб. сп.). А. Т.

3755. Исследования в области ацетилена. IX. Присоединение альдегидов к ацетилену под каталитическим действием радикалов. **Шлубах, Францен, Даль** (Untersuchungen über Acetylene. IX. Die radikalkatalysierte Anlagerung von Aldehyden an Acetylene. Schlubach Hans Heinrich, Franzen Volker, Dahl Ernst), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 2, 124—131 (нем.)

При р-ции CH_3CHO с $HC \equiv CH$ в присутствии перекиси бензоила (I) образуется ацетонилацетон (II). Р-ция протекает в две стадии: сначала CH_3CHO присоединяется к $HC \equiv CH$ с образованием метилвинилкетона (III), который присоединяет вторую молекулу CH_3CHO, образуя II. III, а также метилацетилацетон (IV) (который мог образоваться при несимметричном присоединении CH_3CHO к III), в продуктах р-ции не обнаружены. Наряду с р-цией присоединения CH_3CHO к $HC \equiv CH$ происходит образование альдоля (V); УФ-свет или нитрил азоизомасляной к-ты не вызывают альдолизации. Р-ция $HC \equiv CH$ с CH_3CH_2CHO в присутствии I ведет к октандиону-3,6 (VI). Показано, что *н*-$C_4H_9C \equiv CH$ при 80° в присутствии I или УФ-света не полимеризуется. Взаимодействие *n*-$C_4H_9C \equiv CH$ с CH_3CHO в присутствии I приводит только к продуктам различной степени конденсации CH_3CHO. Из смеси *n*-$C_4H_9C \equiv CH$ и CH_3CH_2CHO, облученной УФ-светом, выделен 4-*н*-бутилоктандион-3,6 (VII). Симметричное присоединение альдегида и образование 1,4-дикетона доказано превращением VII в соответствующий замещ. пиррол (Knorr L., Liebigs Ann. Chem., 1886, **236**, 305), а также гидрированием в р-ре CH_3COOH над PtO_2. При р-ции бутин-2-диола-1,4 (VIII), с надуксусной к-той (IX) образуется малоновая к-та (X); бутанон-2-диол-1,4 при р-ции с IX не дает X; X также не образуется при р-ции диацетата VIII или 1,4-дихлорбутина-2 с IX. Р-ция VIII с H_2O_2 в присутствии V_2O_5 ведет к ω-окситетроловой к-те. 100 *г* CH_3CHO и 6 *г* I в автоклаве насыщают $HC \equiv CH$ при 0° и 3 *ат*, подают N_2 до 8 *ат*; необходимо внимательно следить за тем, чтобы все стальные капилляры, которые присоединяются к автоклаву, были заполнены N_2 и $HC \equiv CH$; смесь выдерживают 48 час. при 65°. После удаления CH_3CHO V и C_6H_5COOH (удаляют при 10^{-4} *мм*), получают 5 *г* II, т. кип. 76—78°/13 *мм*, n_D^{20} 1,423, d_4^{20} 0,9740; диоксим, т. пл. 135° (из бал.); семикарбазон, т. пл. 223°. При нагревании 1 *г* II с 5 *г* HNO_3 (*d* 1,45) получают соединение с т. пл. 127° (Angeli A., Ber., 1891, **24**, 1305). При нагревании II со спиртовым NH_3 при 150° получают 2,5-диметилпиррол; из II и $C_6H_5NH_2$ получают N-фенил-2,5-диметилпиррол, т. пл. 47—49°. Аналогично из 200 *г* CH_3CH_2CHO, при $P_{CH \equiv CH}$ 4—5 *ат* и P_{N_2} 10 *ат* и 60° получают продукт, из которого, после освобождения от непрореагировавшего CH_3CH_2CHO, C_6H_5COOH и пропиональдоля (5 *г*, т. кип. 86—92°/15 *мм*; динитрофенилгидразон, т. пл. 153°), выделяют 2,5 *г* VI, т. кип. 96°/14 *мм*, т. пл. 32°; диоксим, т. пл. 153° (из сп.). Из VI и спиртового NH_3 при 140° получают 2,5-диэтилпиррол, т. кип. 184—192°; из VI и C_6H_5NH-NH_2 получают N-(фениламино)-2,5-диэтилпиррол, т. пл. 64°. Смесь 20 *г* *н*-$C_4H_9C \equiv CH$ и 15 *г* I нагревают 72 часа при 80°, получают обратно 18,2 *г* *н*-$C_4H_9C \equiv CH$; при 72-часовом облучении УФ-светом *н*-$C_4H_9C \equiv CH$ также возвращается неизменным. Смесь 190 *г* CH_3CHO, 35 *г* *н*-$C_4H_9C \equiv CH$ и 10 *г* I нагревают в автоклаве 48 час. при 70°, получают обратно 135 *г* CH_3CHO, 10 *г* смеси воды и $CH_3CH = CHCHO$, остаток освобождают от C_6H_5COOH (Na_2CO_3) и разгоняют на колонке; получают фракции (приведены т. кип. в °С/14 *мм*, кол-во в-ва в *мл*, n_D^{20}): 1) 66—69, 2, 1,4565; 2) 81—84, 3, 1,4580; 3) 86—88, 2, 1,4620; 4) 90—93, 3, 1,4602; 5) 96—98, 3, 1,4507; 6) 100—108, 5, 1,4500; 7) 140—142, 2, 1,4790; фракция 1 состоит из альдоли; фракция 2 содержит продукт $(CH_3CHO)_3 - H_2O$, присоединяет бром, дает семикарбазон, т. пл. 172°; фракция 3 содержит продукт $(CH_3CHO)_5 - H_2O$; фракция 5 содержит продукт $(CH_3CHO)_6 - H_2O$. Смесь 250 *г* CH_3CH_2CHO и 35 *г* *н*-$C_4H_9C \equiv CH$ облучают УФ-светом 48 час., при разгонке получают обратно 219 *г* CH_3CH_2CHO, *н*-$C_4H_9C \equiv CH$, пропиональдоль, т. кип. 82°/13 *мм*, n_D 1,4450, динитрофенилгидразон, т. пл. 156°, и VII, т. кип. 113°/0,3 *мм* n_D 1,4540. Смесь. 20 *г* VIII с 3 молями 10—12%-ной IX, свободной от H_2SO_4, (при смешивании т-ра не выше 40°) оставляют при 20° на 3 дня, удаляют CH_3COOH, остаток оставляют стоять при 0°, получают 7,9 *г* X. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 16256. Г. Ш.

3756. Исследования в области ацетилена. X. Об окисях ацетиленов. II. **Шлубах, Рихау** (Untersuchungen über Acetylene. X. Über Acetylenoxyde. II. Schlubach Hans Heinrich, Richau Wolfgang), Liebigs Ann. Chem., 1954, **588**, № 3, 195—199 (нем.)

При действии надуксусной к-ты (I) на дибутилацетилен (II) образуется окись II (III); последняя при гидрировании над PtO_2 поглощает 1 моль H_2 и превращается в бутиламилкетон, который образует семикарбазон и гидантоин (Henze H. R., Speer R. J., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 522). Взаимодействие I с дипропилацетиленом (IV) ведет к окиси IV (V); V при гидрировании поглощает 1 моль H_2 и переходит в пропилбутилкетон, который также образует семикарбазон и гидантоин. ИК-спектры III и V имеют характерные полосы при 1632, 1685 и 1695 *см*$^{-1}$. Смесь 0,2 моля 11%-ной I и 0,2 моля II оставляют на 3 дня при 20°, отгоняют CH_3COOH в вакууме при 20°, остаток смешивают с водой, органич. слой промывают 3 раза р-ром Na_2CO_3 и фракционируют на колонке, получают III, т. кип. 35°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,4500. Смесь 0,2 моля 11%-ной I и 0,2 моля IV оставляют на 3 дня при 20° (повышение т-ры р-ции до 30 и 40° и прибавление I по частям не улучшает выход), обрабатывают как для III; так как фракционирование на колонке не приводит к продукту удовлетворительной чистоты, фракции с n_D^{20} около и выше 1,4400 хроматографируют на силикагеле, смоченном CH_3OH, вымывают петр. эф., получают ~580 *мг* V, т. кип. 52°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,4446. Г. Ш.

3757. Превращение ацетиленовых α-гликолей. **Венус-Данилова Э. Ф., Павлова Л. А., Серкова В. П. и Бричко Е. П.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1954, № 30, 38—52

Обзор. Библ. 15 назв. М. А.

3758. Синтез 1,2,5-триолов конденсацией α-ацетиленовых спиртов с α-оксикетонами. **Колонж, Клерк** (Condensation des alcools α-acétyléniques vrais avec les α-hydroxycétones; passage aux triols-1,2,5. Colonge Jean, Clerc Georges),

Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1454—1457 (франц.)

Конденсацией α-оксикетонов общего вида (R)(R′)COHCOR″ (I) с α-ацетиленовыми спиртами, $CH \equiv CCH_2OH$ (II) или $CH \equiv CCOH(CH_3)_2$ (III) синтезированы трехатомные ацетиленовые спирты $(R)(R')COHCOH(R'') - C \equiv CCH_2OH$ (IV) или $(R)(R')COHCOH(R'')C \equiv CCOH(CH_3)_2$ (V) соответственно. Показано, что триолы IV и V образуются в виде своих К-производных и, следовательно, роль КОН, употребляемого в данной р-ции в качестве конденсирующего агента, не является, вопреки существующему мнению, каталитической. Триолы типа IV и V не поддаются перегонке; гидрированием над скелетным Ni их превращают в соответствующие предельные триолы. Оксикетоны I получены гидролизом α-бромкетонов при кипячении их с водн. р-ром K_2CO_3 в течение 30—45 мин. (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): H, H, C_2H_5, 35, 70/35; H, CH_3, CH_3, 52, 58/35; H, CH_3, C_2H_5, 84, 57/19; H, H, $(CH_3)_3C$, 63, 69/33. Кроме того I (R = R′ = R″ = CH_3) получен гидратацией 3-метилбутин-1-ола-3, выход 74%, т. кип. 140°/750 *мм*, и I (R = H, R′ = R″ = C_2H_5) — р-цией Буво и Локена из метилпропионата, выход 48%, т. кип. 71°/24 *мм*. Для получения IV и V суспензию, состоящую из 1 моля I, 1 моля II (или III), 1000 *мл* сухого эфира и 70 *г* КОН, взбалтывают 8 час., через 12 час. стояния реакционную массу разлагают смесью льда и HCl (к-ты), отделяют эфир. слой, водн. слой точно нейтрализуют, отгоняют в вакууме воду и остаток экстрагируют спиртом. Если хотят изолировать IV или V (в неочищ. виде), спирт отгоняют в вакууме; описан полученный таким способом IV (R = R′ = R″ = CH_3), неперегоняющаяся жидкость; фенилуретан, т. пл. 133° (из воды). При превращении IV и V в предельные триолы в выделении IV и V нет нужды; их спирт. р-ры разбавляют немного водой и гидрируют над скелетным Ni, упаривают водно-спирт. р-р досуха и перегоняют продукт р-ции в вакууме. Таким образом получены следующие предельные триолы общей ф-лы $(R)(R')COHCOH(R'')CH_2CH_2CH_2OH$ (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): H, H, C_2H_5, 10, 156—160/3; CH_3, H, CH_3, 24, 164/4; диэфир *п*-нитробензойной к-ты, т. пл. 101° (из CH_3OH); CH_3, CH_3, CH_3, 52, 142/3, т. пл. 70° (из эф.); эфир *п*-нитробензойной к-ты, т. пл. 95° (из смеси петр. эф.-бзн., 9 : 1); CH_3, H, C_2H_5, 48, 158—160/4; диэфир *п*-нитробензойной к-ты, т. пл. 161° (из CH_3OH); C_2H_5, H, C_2H_5, 35, 145—147/2; диэфир *п*-нитробензойной к-ты, т. пл. 121° (из CH_3OH); H, H, $(CH_3)_3C$, 8, 152/2, т. пл. ~30°. Этим же путем синтезированы триолы общей ф-лы $(R)(R')COHCOH(R'')CH_2CH_2COH(CH_3)_2$ (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): CH_3, H, CH_3, 9, 170—175/5; CH_3, CH_3, CH_3, 13, 120—125/3, т. пл. 60°; CH_3, H, C_2H_5, 14, 145—150/2. А. Т.

3759. Получение диметоксиметана. **Рамбо, Бессерр** (Préparation du dimèthoxyméthane (Note de laboratoire). Rambaud René, Besserre Daniel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 45 (франц.)

Предложен улучшенный лабор. метод синтеза $(CH_3O)_2CH_2$ (I) (хороший р-ритель для ведения конденсации кетонов с $CH \equiv CH$ в присутствии порошка КОН и для др. р-ций). Смесь 200 *г* параформальдегида, 200 *г* сухого $CaCl_2$ и 425 *г* CH_3OH (содержит 2% HCl) нагревают до начала р-ции, через 20 мин. начинают отгонять I, за 2—3 часа получают ~ 450 *г* I, т. кип. 41—42°/736 *мм*. Л. И.

3760. Исследования в области взаимодействия виниловых и полифункциональных соединений. Сообщение 4. О взаимодействии винилалкиловых эфиров с глицерином, 1,2-глицерин- и 1,3-глицеринацеталями. Шостаковский М. Ф., Жебровский В. В., Меделяновская М. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 350—353

Изучены р-ции винилалкиловых эфиров (ВА) с глицерином (I), 1,2-глицерин-(II) и 1,3-глицеринацеталями (III) в присутствии следов HCl (к-ты). При взаимодействии ВА с I при соотношении 3 : 1 наряду с другими ацеталями образуются смешанные ацетали I и одноатомных спиртов. Смешанный ацеталь I (IV) превращается затем в II с выделением свободного спирта, а II реагирует с ВА с образованием сложного ацеталя глицерина (V). Образование в этих условиях ацеталя I, у которого все три ОН-группы замещены алкоксильными группами исключено, так как скорость р-ции циклизации после образования IV больше, чем скорость присоединения ВА ко всем трем гидроксилам I. Для подтверждения правильности предложенного механизма образования V при взаимодействии ВА с I были синтезированы ацетали, исходя из винилэтилового (VI) и винилбутилового (VII) эфиров II и III. При взаимодействии VI и VII с II были выделены 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталь (VIII) и 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь (IX). При взаимодействии VII с III получен 1,3-глицеринацеталь-2-бутоксиацеталь (X). Из 0,2 моля I и 0,6 моля VI в присутствии 0,08 *г* HCl (к-ты) получают VIII, выход 23,9%, т. кип. 86—87°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4255, d_4^{20} 1,0088. VIII синтезируют также из 7 *г* II, 4,27 *г* VI, 0,014 *г* HCl (к-ты), выход 20,4%. Взаимодействием 0,125 моля I, 0,375 моля VII, 0,042 *г* HCl (к-ты) (4 часа, 50°) получают IX, выход 27,2%, т. кип. 105—106°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4312, d_4^{20} 0,9816. IX синтезируют также из 8,85 *г* II, 7,5 *г* VII, 0,014 *г* HCl (к-ты), выход 66,6%, т. кип. 115—117°/8—9 *мм*. Нагреванием на водяной бане 5 *г* IX и 20 *мл* 2%-ной H_2SO_4 получают 1,1 *г* бутилового спирта. Из 4,1 *г* III, 3,47 *г* VII и капли HCl (к-ты), получают X, выход 35,6%, т. кип. 106—107°/3—4 *мм*, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 1,0025. Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 21363. С. В.

3761. Исследование в области взаимодействия виниловых и полифункциональных соединений. Сообщение 5. О взаимодействии тривинилглицеринового эфира с одноатомными спиртами. Шостаковский М. Ф., Жебровский В. В., Меделяновская М. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 354—358

Исследовано взаимодействие тривинилглицеринового эфира (I) с этиловым (II) и бутиловым (III) спиртами в присутствии следов HCl (к-ты). Основными продуктами данной р-ции являются соответствующие ацетали одноатомных спиртов, смешанные ацетали глицерина и одноатомных спиртов (IV) и триацеталь глицерина (V). Из продуктов р-ции были также выделены 1,2-глицеринацеталь-3-этокси-(VI) (т. кип. 83—84°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4260, d_4^{20} 1,0098) и 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь (VII) (т. кип. 108—108,5°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4310, d_4^{20} 0,9810). V и ацетали одноатомных спиртов могут получаться в результате диспропорционирования VI и VII. Выход IV и V зависит от соотношения исходных в-в. Эквимолярное соотношение I и II или I и III благоприятствует образованию ацеталя моновинилового эфира глицерина, который, реагируя с 1,2-глицеринацеталем, дает V. Увеличение кол-ва II или III с 1 до 3 молей на 1 моль I приводит к образованию ацеталя соответствующего спирта, IV и V, причем выход V уменьшается. Из I, II и III получаются те же ацетали, что и при взаимодействии винилэтилового и винилбутилового эфиров с глицерином. С. В.

3762. Ацетали глиоксаля. **Дермер, Юк** (Glyoxal acetals. Dermer O. C., Vuk James P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1285—1286 (англ.)

В соответствии с опубликованными ранее данными (Duval B. и др., J. Appl. Chem., 1952, 2, 544) при нагревании продажного глиоксаля (в виде водн. р-ра) (I) с бутанолом-1 (II) в присутствии H_2SO_4 получены 2,3-ди-*н*-бутокси-1,4-диоксан (III), 1,1,2,2-тетра-*н*-бутоксиэтан (IV) и 2,3,5,6-тетра-*н*-бутокси-1,4-диоксан (V). Образование III зависит от наличия в I этиленгликоля; прибавление последнего к реакционной смеси увеличивает выход III. Смесь 200 *мл* 30%-ного I, 400 *мл* II и 1 *мл* конц. H_2SO_4 подвергают перегонке, возвращая в реакционную смесь отгон II до тех пор, пока в дистилляте появится водн. фаза; остаток отмывают от к-ты водой и фракционируют, собирая фракции (а) 140°/65 *мм*, (б) 177°/65 *мм* и (в) 187—188°/5 *мм*. При повторной перегонке из фракции **а** выделяют III, выход 1%, n_D^{29} 1,4324, d_4^{29} 0,984; из фракции **б** — IV, выход ~20%, т. кип. 139—140°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 0,954; из фракции **в** — V, выход 14%, т. кип. 198°/10 *мм*, n_D^{29} 1,4315, d_4^{29} 0,957. При применении в аналогичных условиях CH_3OH вместо II не удалось получить 1,1,2,2-тетраметоксиэтан. Для получения 1,2-дихлор-1,2-ди-*н*-пропоксиэтана (VI) 150 *мл* продажного I упаривают до половины объема, добавляют 250 *мл* пропанола-1, р-р при размешивании и охлаждении насыщают HCl (газом), выливают в смесь воды и льда, отделяют нижний слой, сушат и фракционируют; фракция с т. кип. 106—107°/15 *мм*, n_D^{29} 1,4420, d_4^{29} 1,083, повидимому, представляет собой не вполне чистый VI, который, как и другие 1,2-дигалоидо-1,2-диалкоксиэтаны, неустойчив и отщепляет HCl. Попытка получить нагреванием IV с параформом 1,3-диоксолано-(4,5-d)-1,3-диоксолан не удалась. А. Т.

3763. Взаимодействие алкилазидов с карбонилсоединениями в присутствии кислых катализаторов. Бойер, Хеймер (The acid-catalyzed reaction of alkyl azides upon carbonyl compounds. Boyer J. H., Hamer J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 951—954 (англ.)

Исследуется р-ция β- и γ-азидогидринов (I, II) с ароматич. альдегидами в присутствии кислых катализаторов с образованием при низких т-рах ариламидов, при высоких—соответственно Δ^2-оксазолинов (III) и дигидрооксазинов (IV): $ArC^+HOH \rightleftarrows ArCHO + H^+$; $ArC^+HOH + RCH_2N^- — N^+ \equiv N \rightleftarrows ArCH(OH)N(CH_2R)N^+ \equiv N \xrightarrow[-H^+]{-N_2} ArCH(OH)—N^-—CH_2R \longrightarrow ArCH(OH)N = CHR + ArC(OH) = NCH_2R$. Указывается, что механизм этой р-ции аналогичен р-ции Шмидта. Азиды получают способом Хенкель — Вейганда (Ber., 1943 **76**, 812). Получены: *н*-бутилазид, выход 90%, т. кип. 106,5°/1 *мм*, $n_D^{29,5}$ 1,4152, $d^{29,5}$ 0,8649, β-фенилэтилазид (V), выход 65%, т. кип. 68°/0,5 *мм*, n_D^{26} 1,5302, бензилазид, выход 86%, т. кип. 96°/43 *мм*, этиленазидогидрин (VI), выход 60%, т. кип. 75°/40 *мм*. Получение амидов: к смеси 50 *мл* C_6H_5CHO и 5 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют по каплям 0,02 моля V (т-ра ниже 75°), после полного выделения газа отгоняют в вакууме C_6H_5CHO остаток растворяют в C_6H_6, промывают р-ром Na_2CO_3 и $NaHSO_3$, сгущают в вакууме и после отгонки C_6H_6 масло кристаллизуют из C_2H_5OH, выход N-β-фенилэтилбензамида 10%, т. пл. 115°. Аналогично получают N-(β-оксиэтил)-*м*-нитробензамид, выход 63%, т. пл. 134° (вода). К смеси 0,03 моля ароматич. альдегида в 50 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют по каплям 0,03 моля VI при слабом кипении. Через 5 мин. прибавляют 50 *мл* ледяной воды, нейтрализуют Na_2CO_3, осадок III отделяют фильтрованием, IV — экстракцией эфиром. Получены 2-замещ. III (указаны соответственно заместитель, выход в % т. пл. в °С, т. пл. пикрата в °С): фенил, 77, —, 177; 2-оксифенил, 15, 39, 158; 4-оксифенил, 25, 187, 186; 2,4-диоксифенил, следы, —, —; 4-хлорфенил, 75, 85, 190—191; 4-диметиламинофенил, 10, —, 235—236; 4-нитрофенил, 70, 180, 169; 3-нитрофенил, 71, 119, 143. Б. Б.

3764. Исправления к статье «Производные ацетоуксусной кислоты» (Части I, III, VI, VII и VIII). Лейси (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1955, 3681, 3683, 9520, 9521, 11672. В реф. 3681 на строке 20 от начала реферата вместо «α,γ-диметилвалериановый альдегид» должно быть «α,α,γ-триметилвалериановый альдегид». В реф. 11672 на строке 15 от конца реферата вместо «0,3 *г*» должно быть «3,0 *г*». Д. К.

3765. Новый синтез этилового эфира этантетракарбоновой кислоты. Тронов Б. В., Самарин А. С., Литвиненко С. Ю., Тр. Томск. ун-та, 1954, **126**, 115—118

Изучено взаимодействие этилового эфира броммалоновой к-ты (I) с NaJ (II), приводящее к образованию этилового эфира этантетракарбоновой к-ты (III). Механизм образования III можно представить следующим образом: $CHBr(COOC_2H_5)_2 + NaJ \rightarrow CHJ(COOC_2H_5)_2 + NaBr$; $2CHJ(COOC_2H_5)_2 + J^- \rightarrow (C_2H_5OOC)_2CHCH(COOC_2H_5)_2 + J^-_3$. Этиловый эфир иодмалоновой к-ты (IV) выделить не удалось, однако выделение свободного иода на солнечном свете после промывки продуктов р-ции водн. р-ром $Na_2S_2O_3$ можно объяснить только присутствием IV. Авторы делают заключение, что при взаимодействии иодистых солей с хлор- и бромзамещ. органич. соединениями образующиеся иодпроизводные распадаются не произвольно, а при действии иод-иона. 70 *г* I и 100 *г* II нагревают 2 часа на водяной бане. Реакционную смесь промывают водой и растворяют в C_6H_6. Бензольный р-р промывают 15%-ным водн. р-ром $Na_2S_2O_3$; выход III 82%, т. пл. 75°. С. В.

3766. Синтез диаллилового эфира γ-кетопимелиновой кислоты. Шур А. М., Соколовская А. Е. Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 444—445

Описан синтез диаллилового эфира γ-кетопимелиновой к-ты (I). I полимеризуется при 98—100° в присутствии 1%-ной перекиси бензоила в течение 38 час. и превращается в твердый стеклообразный полимер желтого цвета, стойкий к действию р-рителей. Через р-р 0,1 моля фурилакриловой к-ты в 0,58 моля аллилового спирта при 70° пропускают 30 мин. ток HCl (газа), после чего реакционную массу нагревают 2 часа при кипении; выход I 31,5%, т. кип. 210°/20 *мм*, n_D^{20} 1,463, d_{20}^{20} 1,0861, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 54°. С. В.

3767. О восстановлении этиловых эфиров замещенных циануксусных кислот. Восстановление алюмогидридом лития. Сообщение VIII. Дорнов, Фуст (Über die Reduktion substituierter Cyanessigsäure-athylester. Reduktionen mit $LiAlH_4$ VIII. Mitteil. Dornow Alfred, Fust Klaus Jürgen), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 985—990 (нем.)

В поисках путей синтеза аналогов хлоромицетина изучено восстановление этиловых эфиров моно- и дизамещ. циануксусных к-т в соответствующие аминоспирты действием $LiAlH_4$. Из этилового эфира бензилциануксусной к-ты (I) образуется 1-амино-2-бензилпропанол-3 (II). Р-ция затрудняется наличием в I активного Н-атома у замещ. метиленовой группы, что способствует образованию трудно растворимого в эфире комплекса с $LiAlH_4$; замещение этого Н-атома второй $C_6H_5CH_2$-группой способствует восстановлению. Так, восстановлением этилового эфира дибензилциануксусной к-ты (III) получают 1-амино-2,2-дибензилпропанол-3 (IV) и ди-(2,2-дибензил-3-оксипропил)-амин (V). В бензоил-

циануксусном эфире (VI), вследствие легкой энолизации кето- и карбэтоксильная группы восстанавливаются до CH_2- и CH_3-групп соответственно и образуется 1-амино-2-метил-3-фенилпропан (VII), а бензоилбензилциануксусный эфир (VIII) восстанавливается только до 1,3-дифенил-2-оксиметил-2-аминометилпропанола-1 (IX). Аналогично этиловый эфир β-метокси-α-цианкоричной к-ты (X) восстанавливается в 1-амино-2-оксиметил-3-метокси-3-фенилпропан (XI), а фурфурилиденциануксусный эфир (XII) — в 1-амино-2-фурфурилпропанол-3 (XIII). При восстановлении этиловых эфиров замещ. циануксусных к-т, содержащих NO_2-группу, действием $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране при т-ре от —10 до —15° и при более высокой т-ре образуются азосоединения; CN-группа не восстанавливается. К р-ру 1,8 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира приливают в течение 1 часа 8 *г* I в 100 *мл* абс. эфира, через 1 час (20°) кипятят 1 час, добавляют 2—3 *мл* воды, фильтруют, экстрагируют эфиром и выделяют оксалат II, т. пл. 150—152° (из абс. сп.), из которого обычным методом получают основание II, выход 54%. Аналогично восстанавливают III и выделяют IV, выход 76%, т. пл. 114° (из лигр.-бзл.); оксалат, т. пл. 205° (разл., из эф.), и оксалат V, выход 10%, т. пл. 184° (разл., из CH_3OH); 1 *г* IV в 5 *мл* C_6H_6 смешивают с р-ром 1 *г* цианистого бензоила в 5 *мл* C_6H_6 и кипятят 15 мин., C_6H_6 отгоняют, остаток промывают небольшим кол-вом эфира и получают N-бензоилпроизводное IV, т. пл. 129° (из лигр.-бзл.). Восстановлением VI получают VII, выход 64%, т. кип. 111—113°/15 *мм*, оксалат, т. пл. 139° (из абс. сп.); хлоргидрат, 161° (из абс. сп.-эф.). К р-ру 20 *г* I в 200 *мл* абс. эфира в течение 1,5 часа добавляют 2,3 *г* Na, при охлаждении приливают по каплям р-р 14 *г* C_6H_5COCl в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 2 часа, эфирную суспензию промывают водой (2 × 100 *мл*), упаривают и получают VIII, выход 60%, т. пл. 94° (из CH_3OH). Аналогично из $CNCH_2COOC_2H_5$ и 4-$NO_2C_6H_4COCl$ (XIV) получают этиловый эфир *n*-нитробензоилциануксусной к-ты (XV), выход 71%, т. пл. 159—160°, а из I и XIV — этиловый эфир *n*-нитробензоилбензилциануксусной к-ты, выход 58%, т. пл. 131° (из бзл.-лигр. или эф.). Восстановлением VIII получают IX, выделяемый в виде оксалата, выход 64%, т. пл. 80° (разл., из абс. сп.); эфирный р-р 10 *г* VI смешивают с эфирным р-ром CH_2N_2, упаривают, нагревают 3 часа при 130—140° и получают X, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). Аналогично из XV получают этиловый эфир *n*-нитро-β-метокси-α-цианкоричной к-ты, т. пл. 136° (из CH_3OH). X восстанавливают в XI, выделяемый в виде оксалата, выход 65%, т. пл. 147—149° (из абс. сп.), а XII восстанавливают в XIII, также выделяемый в виде оксалата, выход 30%, т. пл. 135—137° (из абс. сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 11560. А. Е.-С.

3768. О три- и тетрамере синильной кислоты. Руске (Über tri- und tetramere Blausäure. Ruske W.), Chem. Technik, 1954, 6, № 9, 489—494 (нем.)

Изложение доклада на съезде хим. о-ва. Найдено, что продукт полимеризации HCN с т. пл. 180—184,5°, считавшийся ранее тримером (I), является тетрамером (II). Нагреванием II с $Ba(OH)_2$ или HCl (к-той) получают NH_3, CO_2 и гликоколь. Основываясь на результатах р-ций II с глиоксалем (получен 2,3-дицианопиразин), с хлористым бензоилом, альдегидами, HNO_2, приводящих к образованию 4,5-дицианотриазола-1,2,3, (III) и на измерении мол. веса, II приписывают следующие структуры: $HCN \cdot H_2NCH(CN)_2$, *цис*- $H_2NC(CN)=C(CN)NH_2$, $NCCH(NH_2)N=CHCN$, $NCCH(NH_2)C(CN)=NH$ (IV). Наличие асимметрического С-атома в IV установлено расщеплением соли δ-камфарсульфокислоты на 2 оптич. антипода, гидролизующихся водой с образованием *d,l*-оснований. Для III, существующего в двух таутомерных формах, более вероятна структура $NC\overline{C=NN=N}CHCN$. Наиболее вероятным признается строение IV для II, образующегося по схеме:

$$2HCN \rightarrow HN{=}CHCN \rightarrow (NC)_2CHNH_2$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$HN{=}CHC(CN){=}NH \rightarrow IV$$

I и II являются промежуточными продуктами при синтезе аминокислот из CH_4, NH_3, H_2 и H_2O под действием электрич. разряда. Обсуждается механизм щел. гидролиза II, протекающего по схеме: IV → $H_2NCH(CN)COCN$ → $H_2NCH(CN)COOH$ → $H_2NCH(COOH)_2$. Продукт с т. пл. 82—85° (V), полученный из $H_2NCHClNHCHCl_2$ (VI) (или из $HCl \cdot HN=CHOC_2H_5$, $H_2NCH=S$, хлорметиленформамидина) и считавшийся ранее димером HCN, является, повидимому 1,3, 5-триазином (VII). Взаимодействием VI с мезитиленом и последующим омылением доказано строение VI. Строение V установлено по сходству его УФ- и ИК-спектров со спектрами триалкилтриазинов и хим. методом. Бромированием V получен бромгидрат 1,3-дибромтриазина, дающий с $C_6H_5NH_2$ (VIII) $C_6H_5NHC=NC(NHC_6H_5)=NCH=N$ (IX). Действием VIII на 1,3,5-трихлортриазин получен $C_6H_5NHC=NC(NHC_6H_5)=NCCl=N$, р-цией которого с CH_3SNa получен $CH_3SC=NC(NHC_6H_5)=NC(NHC_6H_5)=N$, переходящий при действии скелетного Ni в IX. При кипячении хлоргидрата формамидина (X) с диформамидом натрия в эфире получен продукт, идентичный V; V получен нагреванием X с диацетамидом натрия или же нагреванием X в хинолине. Обсуждается механизм образования V. Образование C_6H_5CHO, HCOOH и NH_3 при действии C_6H_5MgJ на VII объясняется получением $N(MgJ)CH(C_6H_5)N=CHN=CH$, который затем гидролизуется. Отмечается отсутствие ароматич. характера у V. Л. К.

3769. Синтез некоторых алифатических соединений с длинной цепью. Кирман, Гейгер-Бершанди (Synthèse de quelques composés aliphatiques à longue chaîne. Kirrmann Albert, Geiger-Berschandy Suzanne, m-me), Bull. Soc., chim. France, 1955, № 7—8, 991—994 (франц.)

Взаимодействием $C_{18}H_{37}MgBr$ (I) или $C_{16}H_{33}MgBr$ (II) с $C_5H_{11}CN$ (III), $C_{16}H_{33}CN$ (IV), $C_6H_5O(CH_2)_3CN$ (V) (т. пл. 41—42°) или $CH_3O(CH_2)_4CN$ (VI) (синтезирован из $ClCH_2(CH_2)_3CN$ и CH_3ONa, т. кип. 80—81°/15 *мм*, n_D^{22} 1,4142, d_4^{22} 0,9027; наряду с ним образуется $CH_2=CH(CH_2)_2CN$, т. кип. 39—40°/15 *мм*, n_D^{19} 1,4210, d_4^{19} 0,8379) получены $C_{18}H_{37}COC_5H_{11}$ (VII), т. пл. 64°, оксим, т. пл. 41°, $(C_{16}H_{33})_2CO$ (VIII), $C_{18}H_{37}CO(CH_2)_3OC_6H_5$ (IX) и $C_{18}H_{37}CO(CH_2)_3OCH_3$ (X). VII и VIII восстановлены Na в спирте до тетракозанола-6 (XI) и три-триаконтанола-17 (XII). Восстановлением по Клемменсену из VII и VIII получены тетракозан (XIII) и три-триаконтан (XIV). По ранее известному методу (Stekhagen, Rec. Tr. Chim. Pays — Bas, 1940, 59, 933) из IX и X получены феноксидокозан (XV) (выход 75%, т. пл. 58°) и метокситрикозан (XVI) (выход 90%, т. пл. 51°; из сп., ацетона, этилацетата). Заменой C_6H_5O- и CH_3O-групп в IX, XV и XVI на Br получены: 1-бромдокозанон-4 (XVII) (восстановлен затем в докозан, т. пл. 44°), докозилбромид (выход 75%, т. пл. 43,5°) и трикозилбромид (выход 90%, т. пл. 51°). Р-р 63 *г* IV в 150 *мл* кипящего сухого эфира вводят постепенно к II (из 114 *г* $C_{16}H_{33}Br$ и 15 *г* Mg), кипятят 7 час., получают 74 *г* VIII, т. пл. 81—82° (из сп., диизопропилового эфира, изобутанола и этилацетата), оксим, т. пл

58° (из сп.). Из маточного спирт. р-ра разгонкой выделяют 15 *г* гексадекана. После обработки сырого **VIII** реактивом Жирара Т получают немного дотриаконтана. Эфир. р-р **I** (25%-ный избыток) прибавляют постепенно к эфир. р-ру **V**, кипятят 3 часа, получают **IX**, выход 50%, т. пл. 67° (из изобутанола, смеси CCl_4-сп., циклогексана и хлф.), оксим, т. пл. 48°. Охлаждением разб. р-ра неочищ. **IX** в ацетоне выделяют гексатриаконтан. Аналогично **IX** получают **X**, выход 50%, т. пл. 61° (из лигр.-ацетона), оксим, т. пл. 47—48°. К р-ру 1 *г* **VII** в 100 *мл* кипящего $C_5H_{11}OH$ прибавляют небольшими порциями 3 *г* Na, получают **XI**, т. пл. 65° (из сп. и ацетона), ацетат **XI** (CH_3COOH, кипячение 8 час.), т. пл. 29—31° (из CH_3OH). Аналогично получают **XII**, т. пл. 86°, ацетат, т. пл. 48—51°. 1/300 моля **VII** (или **VIII**), 18 *г* амальгамы Zn и 48 *г* HCl (к-ты) кипятят 6 час., продукт вновь кипятят с 10 *г* свежей амальгамы Zn и 48 *г* HCl (к-ты) (операцию повторяют еще раз), продукт кристаллизуют из спирта, нагревают 2 часа при 100° с 75%-ной H_2SO_4, фильтруют, промывают водой, обесцвечивают кипячением с углем в C_6H_6, получают **XIII**, т. пл. 51° или (соответственно) **XIV**, т. пл. 71—72°. К р-ру 2,7 *г* **IX** в 250 *мл* CH_3COOH прибавляют 30 *мл* 40%-ного водн. р-ра HBr, кипятят 24 часа, продукт осаждают водой, получают 2 *г* **XVII**, т. пл. 57,5—58,5°. Л. И.

3770. О первичных бромидах алифатических соединений с длинной цепью. Образование магнийгалоидалкилов. Гейгер-Бершанди (Sur les bromures primaires aliphatiques à longue chaîne. Formation des magnésiens. Geiger-Berschandy Suzanne, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 994—996 (франц.)

Аналогично предыдущему (см. реф. 3769) $C_{18}H_{37}MgBr$ (из 14 *г* $C_{18}H_{37}Br$) и 6,5 *г* $CH_3O—(CH_2)_{10}COOCH_3$ (т. кип. 162—165°/12 *мм*, d_4^{18} 1,4418, n_D^{18} 0,8827) образуют $C_{18}H_{37}CO(CH_2)_{10}OCH_3$ (**I**) (7,5 *г*, т. пл. 73°, оксим, т. пл. 42—48°) и побочно гексатриаконтан. Из 4,5 *г* **I** восстановлением получают $C_{29}H_5$, OCH_3 (**II**) (т. пл. 66°). 3 *г* **II** кипятят 48 час. с 800 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* 40%-ной HBr, отделяют 2,5 *г* продукта, на который вновь действуют HBr и получают $C_{29}H_{59}Br$, т. пл. 63—64°. Трудность образования RMgX [(где R-$C_{18}H_{37}$-(**III**), $C_{22}H_{45}$-(**IV**), $C_{23}H_{47}$-(**V**) и $C_{29}H_{59}$-(**VI**)] возрастает от **III** к **VI**, наряду с **III** побочно возникает гексатриаконтан, выход 10%, т. пл. 76°, наряду с **IV** — тетратетрадекан, т. пл. 86°, наряду с **V**-гексатетрадекан, т. пл. 88°, трикозан, т. пл. 47°, и трикозанол, выход 36%, т. пл. 73°, фенилуретан, т. пл. 85—86°; наряду с **VI** — октатетрадекан, выход 17%, т. пл. 99—100° и нонакозан, выход 66%, т. пл. 62—63°. **IV**, **V** и **VI** не вступают в р-цию с нитрилами. Из **VI** и CH_3OCH_2Cl (двойное кол-во от теории) получают $C_{30}H_{61}O—CH_3$, т. пл. 62—63° (р-цию ведут в дибутиловом эфире, 4 часа при 70° и 24 часа при кипении р-ра). Л. И.

3771. Получение и свойства некоторых чистых жирных и смоляных аминов. Звейниэкс (Preparation and properties of some pure fatty and rosin amines. Zvejnieks Andrejs), Svensk kem. tidskr., 1954, 66, № 11, 316—322 (англ.)

Для изучения свойств чистых аминов и эффективности их в качестве добавок к битуминозным связующим в-вам, из смеси жирных аминов (с з-да по производству стеарина) перегонкой выделены октил-(**I**), децил-(**II**), лаурил-(**III**), миристил-(**IV**), цетил-(**V**), стеарил-(**VI**) амины, 1-аминоэйкозан (**VII**), 1-аминодокозан (**VIII**), *цис*-1-амино-5-тетрадецен (**IX**), *цис*-1-амино-9-гексадецен (**X**), олеиламин (**XI**), эруциламин (**XII**), дегидроабиетиламин (**XIII**). Смесь фракционировалась (C_8—C_{10} без вакуума) на колонке с автоматич. головкой для отбора дистиллата при флегмовом числе 1 : 5 — 1 : 10 и временем полного отбора ~1 сек. Фракции, отобранные в пределах 1°, в случае насыщ. соединений являются почти чистыми индивидуальными аминами и очищаются кристаллизацией из 99,5%-ного спирта (C_{12} — C_{16}) или из этилацетата (C_{18} — C_{22}). Фракции, соответствующие ненасыщ. аминам, кипятили со спиртом и NH_4Cl для получения хлоридов замещ. аммония, которые очищались фракционной кристаллизацией из этилацетата до тех пор, пока показатель преломления амина, выделенного в результате гидролиза производного NH_4Cl, не достигал постоянной величины. **XIII** был получен гидрированием нитрила дегидроабиетиновой к-ты и очищен таким же образом. Перечисляются шифр амина, n_D^{30}, n_D^{40}, n_D^{50}, n_D^{60}, n_D^{70}, т. пл., т. кип. °C/*мм*: **I**, 1,4258, 1,4209, 1,4158, 1,4110, 1,4060, —0,4, 178,0/752; **II**, 1,4333, 1,4289, 1,4244, 1,4197, 1,4152, 15,0, 218,0—218,5/747; **III**, 1,4384, 1,4335, 1,4295, 1,4247, 1,4210, 28,0, 116, 0—116,1/6,0; **IV**, —, 1,4385, 1,4337, 1,4293, 1,4255, 37,9, 144,0—144,1/6,0; **V**, —, —, 1,4373, 1,4331, 1,4288, 46,2, 162,5/5,2; **VI**, —, —, —, 1,4372, 1,4328, 51,8, 183,0—183,1/5,0; **VII**,—, —, —, 1,4385, 1,4341, 57,8, 196,2—196,3/4,0; **VIII**, —, —, —, —, 1,4363, 62,7, 216,8—217,3/4,0; **IX**, 1,4591, —, 1,4504, —, 1,4416, —, 146,7—147,0/8,0; **X**, 1,4542, 1,4500, 1,4458, 1,4411, 1,4375, —15,0, 162,0—162,5/6,0; **XI**, 1,4565, 1,4524, 1,4483, 1,4441, 1,4400, —9,5, 171,6—171,8/3,5; **XII**, 1,4588, 1,4545, 1,4504, 1,4462, 1,4419, 11,2, 216,8—217,3/4,0; **XIII**, 1,5498, 1,5462, 1,5425, 1,5389, 1,5353, 41,0, ~250/12. Приведен УФ-спектр **XIII**. С. С.

3772. Взаимодействие гексаметилендиамина с сероуглеродом. Штаудингер, Ниссен (Umsetzung von Hexamethylendiamin mit Schwefelkohlenstoff. Staudinger Hermann, Niessen Günter), Makromolek. Chem., 1955, 15, № 2/3, 95—97 (нем.)

При конденсации гексаметилендиамина (**I**) с CS_2 получено не 9-членное кольцо, как можно было ожидать по аналогии с другими ω, ω′-диаминами, а полимер — $[NHCSNH(CH_2)_6]_x$ — (**II**) со средним мол. в. 6000—7000. При прибавлении по каплям р-ра **I** в CH_3OH к избытку CS_2 образуется производное дитиокарбаминовой к-ты $H_2N(CH_2)_6NHCSSH$. Для получения **II** CS_2 конденсируют с **I** при 170° и 1—2 *мм* (45 час.) в атмосфере N_2. **II** растворим в диметилформамиде, *м*-крезоле и частично в пиридине; вытянутые из **II** нити после повторной обработки в условиях проведения конденсации перестают растворяться и лишь слегка набухают в р-рителях, что, повидимому, объясняется ориентацией молекул вдоль оси волокна при вытягивании с образованием сетчатой структуры при дальнейшей обработке. Е. З.

3773. Получение гем-замещенных 4-бромбутиламинов. I. 4-бромбутиламин и 4-бром-1,1-диметилбутиламин. Браун, Гьюлик (The preparation of geminally substituted 4-bromobutylamines. I. 4-Bromobutylamine and 4-bromo-1,1-dimethylbutylamine. Brown Ronald F., Gulick Norman M. van), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1079—1083 (англ.)

Для изучения влияния гем-заместителей на скорость циклизации 4-бромбутиламинов в пирролидины синтезированы бромгидрат 4-бромбутиламина (**I**) и бромгидрат 4-бром-1,1-диметилбутиламина (**II**). Лучший метод получения **I** — нагревание 4-феноксибутиламина (**III**) с HBr (к-той). Восстановлением $LiAlH_4$ метилового эфира β-цианпропионовой к-ты получено лишь 20% 4-оксибутиламина, затем превращенного действием HBr (к-ты) в **I**. Из метилового эфира 4-метил-4-нитропентановой к-ты (**IV**) через 4-окси-1,1-диметилбутиламин (**V**) получен **II**. Также синтезирован

4-этокси-1,1-диметилбутиламин (VI) из 3-этоксипропилового спирта (VII) через 3-этоксипропилбромид (VIII) и 5-этокси-2-метилпентанол-2 (IX). Получен 1;1-диметилбутиламин (X), бензолсульфонильное производное которого не растворимо даже в горячей щелочи. Вследствие легкой циклизации I, II и IX в соответствующие пирролидины пробы на амины с $C_6H_5SO_2Cl$ (XI) или с Ni-реактивами (Duke F. R., Industr. and Engng. Chem. Analyt. Ed., 1945, **17**, 196) в этих случаях ненадежны. Некоторая неустойчивость II в водн. р-ре (5% циклизации за 2 дня), повидимому, определяется влиянием геминально расположенных алкилов. Из р-ра 49,5 *г* III в 330 *мл* конц. HBr отгоняли за 4 часа 250 *мл* HBr, остаток упарен досуха, экстрагирован ацетоном и I осажден этилацетатом, выход 73%, т. пл. 157—158° (из этилацетата-CH_3CN). Действием пикрата Ag I превращен в пикрат, т. пл. 110—112° (из CH_2Cl-CH_2Cl). Из I и XI получен N-бензолсульфонилпирролидин, т. пл. 51,5—52,0° (из CCl_4). 44 *г* IV в 125 *мл* эфира прибавляли по каплям при кипении к 23,7 *г* $LiAlH_4$ в 700 *мл* эфира. После кипячения (30 мин.) и разложения 192 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавлено 156 *мл* насыщ. р-ра NaCl, осадок промыт смесью *изо*-C_3H_7OH и эфира (2 : 3) и из фильтрата выделен неочищ. V, выход 74%. Для очистки V превращен в оксалат (XII), выход 63%, т. пл. 206,7° (разл.), который разложен действием CH_3OMg; получен чистый V, т. кип. 108°/15 *мм*, т. заст. 42,5°. Из XII, 1 или 2 молей XI и водн. р-ра KOH получены N-бензолсульфонил-2,2-диметилпирролидин (XIII), т. пл. 62—63° (из CH_3OH) и N-(4-окси-1,1-диметилбутил)-бензолсульфамид, т. пл. 93—94° (из водн. CH_3OH). Аналогично получению I из III, при действии конц. HBr на XII синтезирован II, выход 87%, т. пл. 179—180°. Из II и XI получен XIII. Обработкой водн. р-ром NaOH II превращен в 2,2-диметилпирролидин (XIV), выход 61%, бромгидрат, т. пл. 172—174°. Из XIV (полученного из 1 *г* II) и 3 *мл* C_4H_9Br в течение недели при периодич. подщелачивании р-ром NaOH по фенолфталеину получен бромгидрат N-бутил-2,2-диметилпирролидина, выход 0,3 *г*, т. пл. 146—147° (из этилацетата-ацетона). Из 247 *г* VII 47,5 *мл* пиридина и 90 *мл* PBr_3 получен VIII, выход 71%, т. кип. 145—155°. К эфир. р-ру 3-этоксипропилмагнийбромида, приготовленному из 161 *г* VIII, прибавлено в течение 30 мин. 1,2 моля ацетона в 85 *мл* эфира, получен IX, выход 75%, т. кип. 175—188°. Из IX с 4,32 моля конц. HCl получен 2-хлор-5-этокси-2-метилпентанол, выход 37%, т. кип. 164—176° (разл.). Для получения VI к смеси 36,5 *г* IX, 13 *г* 95%-ного NaCN и 31 *мл* CH_3COOH прибавляли постепенно смесь 34 *мл* конц. H_2SO_4 и 31 *мл* CH_3COOH; после подщелачивания, кипячения (5 час.) и перегонки с паром выделен VI, выход 55%, т. кип. 170—180°, пикрат, т. пл. 118—120° (из хлф.) Из VI действием конц. HJ и затем XI получен XIII. Для получения X к смеси 136 *мл* конц. H_2SO_4 и 125 *мл* CH_3COOH прибавляли (30 мин., 50—60°) смесь 126 *мл* 2-метилпентанола-2, 125 *мл* CH_3COOH и 51,8 *г* 95%-ного NaCN; после подщелачивания, кипячения (7 час.) и перегонки с паром выделено 75 *г* X, т. кип. 99—104°, хлоргидрат, т. пл. 207—208° (из этилацетата), бензолсульфонильное производное (XV), т. пл. 89—90° (из гексана). Из XV обработкой конц. HBr при 150° получен 2-бром-2-метилпентан, т. кип. 131° (разл.). А. Т.

3774. Получение гем-замещенных 4-бромбутиламинов. II. 4-бром-2,2-диалкил- и диарилбутиламины. Браун, Гьюлик (The preparation of geminally substituted 4-bromobutylamines. II. 4-bromo-2,2-dialkyl- and diarylbutylamines. Brown Ronald F., Gulick Norman M. van), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1083—1089 (англ.)

С целью изучения влияния характера и расположения гем-заместителей на скорость циклизации в пирролидины (см. сообщение I, реф. 3773) получены 4-бром-2,2-диалкил- и диарилбутиламины (I) и их бромгидраты (БГ). Нитрилы (II) р-цией с $R''OCH_2CH_2Br$

$BrCH_2CH_2CR_2'CH_2NH_2$ **Iа—д**

$R_2'CHCN$ **IIа—д**

$R''OCH_2CH_2CR_2'CH_2NH_2$ **IVа—е**

$\underline{NHCH_2CH_2CR_2'CH_2}$ **V а—д**

$R''OCH_2CH_2CR_2'CN$ **IIIа—е**

а $R'=CH_3$; б $R'=C_2H_5$; в $R'=C_6H_5$; г $R'=n$-$CH_3C_6H_4$; д $R'=$*изо*-C_3H_7; **III а—д, IV а—д** $R''=C_6H_5$; **IIIе, IVе** $R''=CH_3$, R'-*изо*-C_3H_7

в присутствии $(C_2H_5)_2NLi$ по методу Циглера (Ziegler K., Ohlinger H., Liebigs Ann. Chem., 1932, **495**, 84) превращают в алкокси-, арилоксинитрилы (III). При использовании NaH выход III заметно ниже. IIIа — г восстанавливаются $LiAlH_4$ (в эфире) до алкокси-, арилоксиаминов (IVа — г). При действии $LiAlH_4$ на IIIд образуется не IVд, а пирролидин (Vд) (выходы в эфире или тетрагидрофуране соответственно 9 и 26%). В отличие от этого IIIе, имеющий менее подвижную CH_3O-группу, восстанавливается в IVе. Расщепление IV р-ром HBr происходит без изомеризации и приводит к I·HBr, причем IVа, б легко превращаются в Iа, б, IVе наряду с Iд (47%) образует Vд (36%), а IVд лишь в незначительной мере переходит в Iд; IVв, г дают в основном Vв, г и немного Iв, г. I·HBr в воде легко циклизуются в V·HBr (ср. сообщение I). Все I дают отрицательную Ni-пробу (см. сообщение I) на первичные амины и положительную — на вторичные амины. Iа — д при действии реактива Гинсберга циклизуются в 1-фенилсульфонил-3,3-диалкилпирролидины (VIа—д). Строение VI подтверждено на одном примере тем, что восстановление *асимм*-диметилсукцинимида (VII) приводит к Vа, бензолсульфамид которого идентичен с VIа. IIIа при восстановлении Na и бутанолом-2 дает IV а (62%), а IIIв расщепляется до 1-фенокси-3,3-дифенилпропана (выход 91%, т. пл. 85—86° (из этилацетата)); IIIд в этих условиях, оставаясь на 76% неизмененным, образует Vд (0,5%) и нейтр. в-во, т. пл. 114—115°. IIIд не гидрируется со скелетным Ni-катализатором (100°, 100 *ат*, 4 часа). Для построения углеродного скелета I без успеха были испробованы другие пути: гидролиз этилового эфира 2-циан-3,3-диметил-4-нитробутановой к-ты (VIII), расщепление по Гофману моноамида 3,3-диметилглутаровой к-ты (IX) и его метилового эфира (X). К 0,5 моля $(C_2H_5)_2NLi$ (из C_6H_5Li и $(C_2H_5)NH$, высушенного над CaH_2) в эфире прибавляют 5 мин. р-р 0,5 моля II в 100 *мл* эфира (или C_6H_6 для IIв, г). К кипящему р-ру по каплям добавляют (0,5 часа для IIа, б, д и 5—10 мин. для II в, г) 0,5 моля феноксиэтилбромида, кипятят 2 часа, промывают водой и разб. HCl и получают III, причем алифатич. III очищают перегонкой (последовательно приведены выход в %, т. кип. в °C/1 *мм* и т. пл. в °C): IIIа, 88,91—95, 37—39; IIIб, 75, 110—113, —; IIIв, 87, —, 86—87; IIIг —, —, ~18—20°; IIIд, 25, 124—128, —. Аналогично получен IIIе, выход 31%, т. кип. 129—132°/24 *мм*. Если IIIа синтезируют в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3, то выход составляет 59%. 1 моль IIIа — г в 400 *мл* эфира (C_6H_6 для IIIв) прибавляют 30 мин. к кипящей смеси 1,25 моля $LiAlH_4$ в 1,8 *л* эфира, нагревают еще 30 мин., разлагают 5 молями *изо*-C_3H_7OH и смешивают с 310 *мл* насыщ. р-ра NaCl. IVа, б перегоняют, IV в, г выделяют в виде БГ из эфирного р-ра добавлением 125 *мл* конц. HBr и кристаллизацией из CH_3OH. БГ IVа, б кристаллизуют из CH_2ClCH_2Cl. Получены (последовательно указаны выход в %, т. кип. IV в °C/20 *мм* и т. пл. БГ в °C): IVа, 81, 158—162, 121—122; IVб, 80, 183—187, 140—141; IVв, 90, —, 215—216;

IVг, 88, —, 246—247. Восстановлением **IIIе** (эф. р-р, нагревание 16 час.) получен **IVе**, выход 92%, т. кип. 132—136°/24 *мм*. Расщеплением **IVa** и **IVб** под действием конц. HBr (см. сообщение I) получены **Ia**·HBr, выход 93%, т. пл. 188—189° (из $CHCl_3$ и CH_3CN) и **IVб**, выход 63%, т. пл. 170—171° (из $CHCl_3$ и CH_3CN). **IVд** с HBr образует **Iд**·HBr, выход 40%, т. пл. 186—187° (из CH_2Cl_2, добавлением гексана), и **Vд**·HBr, выход 36%. Смесь 1 *г* **IV в**·HBr, 2 *мл* CH_3CH_2COOH и 2,7 *мл* конц. HBr кипятят 48 час., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают этилацетатом и получают **Vв**·HBr, выход 72%. Из р-ра в этилацетате выделяют **Iв**·HBr, выход 3%, т. пл. 194—195° (разл., из этилацетата-CH_2Cl_2). Аналогично **IVг** дал **Vг**·HBr, выход 59%, и **Iг**·HBr, выход 3%, т. пл. 240—241°. Циклизацией **I** получены следующие **V** (последовательно приведены т. кип. в °C, т. пл. БГ и **VI** в °C): **Va**, 114—115, 103—105, 49—50; **Vб**, 169—170, 61—62, 37—38; **Vв**, масло, 251—252, 127—128; **Vг**, т. пл. 41—42°, 230—231, 100—101; **Vд**, 206—208, 124—125, 88—89. 86 *г* *асимм*-диметилянтарного ангидрида (получен по улучшенной методике (Smith P. A. S., Horwitz J. P., J. Amer. chem. Soc., 1949, **71**, 3418). выход 67%, т. кип. 110—118°/18 *мм*), в 100 *мл* эфира приливают к смеси 300 *мл* эфира и 46 *г* жидкого NH_3, р-ритель удаляют, остаток кипятят с 500 *мл* ксилола с отгонкой воды. Через 30 мин. р-р фильтруют горячим, охлаждают и получают **VII**, выход 73%, т. пл. 107—109° (из этилацетата). 57,2 *г* **VII** восстанавливают при помощи 61 *г* $LiAlH_4$ в 1,5 *л* тетрагидрофурана, выход **Va** 79%, т. кип. 114—115°, сульфамид, т. пл. 49—50° (из водн. CH_3OH). При восстановлении **VII** Na и бутанолом-2 в 1,2-диэтоксиэтане образуется в-во с т. кип. 78—81°, а в толуоле — в-во состава $(C_6H_9NO_2)_2$, т. пл. 232—233°. **IIa** (выход 89%, т. кип. 102—104°), **IIб** (выход 88%, т. кип. 141—143°) и **IIг** (выход 94%, т. кип. 160°/3 *мм*, т. пл. 46,5—47°) получены дегидратацией соответствующих амидов к-т нагреванием (4—8 час.) с $SOCl_2$ в $CHCl_3$ (**IIг** в дихлорэтане). **IIд** синтезирован (ср. Marshall F. C. B., J. Chem. Soc., 1930, 2754) алкилированием $CNCH_2COOC_2H_5$ при помощи *изо*-C_3H_7J в присутствии *изо*-C_3H_7ONa, гидролизом эфира, выход 93%, т. кип. 120—125°/17 *мм*, и декарбоксилированием к-ты; выход 83%, т. кип. 169—170°. Смесь 81 *мл* ацетона, 106 *мл* циануксусного эфира и 2,3 *г* CH_3COONH_4 оставляют на 3 дня и отгоняют воду с добавкой C_6H_6. Добавляют 1 *г* CH_3COONH_4 и 30 *мл* ацетона и через 2 дня повторяют отгонку воды, получают изопропилиденциануксусный эфир (**XI**), выход 78%, т. кип. 116—132°/20 *мм*. Присоединением CH_3NO_2 к **XI** в присутствии CH_3ONa в абс. CH_3OH (ср. Kohler E. P., Engelbrecht H., J. Amer. Chem. Soc., 1919, **41**, 764) получают **VIII**, выход 74%, т. кип. 107—115°/2 *мм*. **VIII** при нагревании 19 час. в водн. NaOH превращается в смолу, а при кислом гидролизе [в смеси HCl (к-ты) и CH_3OH, 19 час. кипячения, или в смеси конц. HCl и диоксана, 100 час. кипячения] образуется $(NH_4)_2CO_3$ и *асимм*-диметилянтарная к-та. NH_4-соль 3,3-диметилглутаровой к-ты при действии Cl_2 в водн. р-ре NaOH превращается в 4-4-диметилпирролидон-2, т. кип. 150—155°/18 *мм*. Расщеплением **IX** по Гофману бромом в присутствии CH_3ONa в абс. CH_3OH получено в-во с т. кип. 140—145°/2 *мм*, гидролиз которого (30%-ный р-р NaOH, 4 часа нагревания) и последующее бензоилирование приводит, повидимому, к 4-бензоиламино-3,3-диметилбутановой к-те, т. пл. 117—120° (из CH_3OH, затем гексана-$CHCl_3$). **X** (т. кип. 110—115°/2 *мм*) при аналогичной р-ции дал в-во с т. пл. 269°, содержащее бром, и 3,3-диметилглутаримид. При расщеплении по Курциусу моноазида 3,3-диметилглутаровой к-ты (нагревание в смеси CH_3COOH и *н*-C_4H_9 эфира) образуется в-во с т. пл. 50—55°. В. З.

3775. Трихлораминоспирты. II. 1,1,1-трихлор-2-алкокси-3-аминопропаны. Томпсон, Лулудес Фулмер, Эванс, Беркетт (Trichloroaminoalcohols. II. 1,1,1-trichloro-2-alkoxy-3-aminopropanes. Thompson Ione, Louloudes Spiro, Fulmer Richard, Evans Francis, Burkett Howard), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 20, 5006—5008 (англ.)

Получен ряд соединений типа 1,1,1-трихлор-2-алкокси-3-нитропропана $CCl_3CH(OR)CH_2NO_2$ (**I**), 1,1,1-трихлор-2-алкокси-3-аминопропана $CCl_3CH(OR)CH_2NH_2$ (**II**) и 1,1,1-трихлор-2-алкокси-3-диметиламинопропана $CCl_3CH(OR)CH_2N(CH_3)_2$ (**III**). Соединения типа **I** получались нагреванием (100—120°, 1—4 дня) 1 моля 1,1,1-трихлор-3-нитропропена (**IV**) с 2—4-молями различных спиртов. Получены следующие **I** (приведены R, выход в %, т. кип. °C/*мм*, n_D (т-ра,) d_4 (т-ра): CH_3, 99,0, 94/18, 1,4822 (22), 1,414 (23); C_2H_5, 95,2, 130/25, 1,4725 (29), 1,334 (24); C_3H_7, 92,5, 136/20, 1,4725 (28), 1,326 (24); $(CH_3)_2CH$, 52,1, 105/6, 1,4775 (20), 1,396 (20); *н*-C_4H_9, 98,1, 101/3, 1,4700 (29), 1,315 (25); $(CH_3)_2CHCH_2$, 98,1, 106/5, 1,4693 (21), 1,310 (25); *н*-C_5H_{11}, 89,0, 117/3, 1,4703 (20), 1,286 (20); $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 98,3, 110/3, 1,4680 (29), 1,308 (25); *н*-C_6H_{13}, 92,2, 128/5, 1,4670 (25), 1,240 (25); $C_3H_7CH(CH_3)CH_2$, 55,4, 124/2, 1,4695 (20), 1,216 (20); $(C_2H_5)_2CHCH_2$, 62,3, 109/1, 1,4718 (20), 1,257(20); $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$, 60,3, 101/2, 1,4748 (20), 1,283 (20); *н*-C_7H_{15}, 90,5, 131/2, 1,4692 (20), 1,213 (20); *н*-C_8H_{17}, 93,0, 121/1, 1,4690 (20), 1,189 (20); $CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)$, 60,1, 131/2, 1,4703 (20), 1,200 (20); *н*-$C_{10}H_{21}$, 75,0, 156/1, 1,4651 (31), 1,140 (25); C_6H_{11}, 58,5, 125/2, 1,4998 (20), 1,342 (20); $C_6H_{11}CH_2$, 77,6, 127/1, 1,4919 (20), 1,251 (20), 4-$CH_3C_6H_{10}$, 38,8, 130/2, 1,4948 (20), 1,297 (20); $C_6H_5CH_2CH_2$, 87,5, 147/1, 1,5320 (20), 1,349 (20); $C_6H_5(CH_2)_3$, 77,0, 150/1, 1,5183 (28), 1,292 (25); $C_6H_5(CH_2)_4$, 66,8, 167/1, 1,5254 (20), 1,281 (20); $C_6H_5OCH_2CH_2$, 14,6, т. пл. 59—60°, —, —. К кипящему р-ру 0,2 моля **I** в 250 *мл* C_2H_5OH прибавлялся за 5 мин. р-р 292 *г* $SnCl_2 \cdot H_2O$ в 205 *мл* конц. HCl. После кипячения 6 час. смесь охлаждалась и добавлялась конц. HCl до образования осадка. Последний смешивался с 400 *мл* эфира, добавлялся 10%-ный р-р NaOH до растворения $Sn(OH)_2$. Водн. слой отделялся и экстрагировался эфиром. Экстракт промывался конц. HCl. Остаток после удаления эфира содержит хлоргидрат **II**. Основную часть продукта выделяют после охлаждения кислого р-ра. Получены следующие **II**·HCl (приведены R, выход %, т. пл. °C (из сп.-конц. HCl)): CH_3, 53, 220—230 (разл.); C_2H_5, 54, 210—213 (разл.); C_3H_7 (**V**) 38, 233—238 (разл.); $(CH_3)_2CH$, 28, 265—266 (разл.); *н*-C_4H_9, 37, 195—199 (разл.); $(CH_3)_2CHCH_2$, 65, 230—240 (разл.); *н*-C_5H_{11}, 38, 188—189 (разл.); $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 35, 172—175 (разл.); *н*-C_6H_{13} (**VI**) 32, 185—190; $(C_2H_5)_2CHCH_2$, 29, 187—189 (разл.); $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$, 17, 225—229 (разл.); *н*-C_7H_{15} (**VII**) 62, 158—159; *н*-C_8H_{17}, 47, 116—117; $CH_3(CH_2)_5$ $CH(CH_3)$, 46, 169—171; *н*-$C_{10}H_{21}$, 47, 109—110,5; C_6H_{11}, 64, 216—217 (разл.); $C_6H_{11}CH_2$, 40, 206—208 (разл.); 4-$CH_3C_6H_{10}$, 16, 121—122; $C_6H_5CH_2CH_2$, 62, 165—166; $C_6H_5(CH_2)_3$ (**VIII**), 33, 178—179 (разл.); $C_6H_5(CH_2)_4$, 47, 149—150. К хлоргидрату **II** (0,2 моля) добавлялся 5%-ный р-р NaOH. Водн. слой отделялся и к амину добавлялся р-р CH_2O (0,22 моля), в 90%-ной HCOOH (0,5 моля). После 15 мин. стояния и нагревания (5 час., 130°) добавлялось 0,22 моля конц. HCl и смесь выпаривалась досуха. Остаток растворялся в воде, р-р подщелачивался NH_4OH, экстрагировался эфиром. Получены следующие **III** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D (т-ра), d_4^{25}): CH_3, 56, 64/4, 1,4650 (31), 1,239; C_2H_5, 67, 93/14, 1,4607 (25), 1,190; C_3H_7, 66, 111/17, 1,4589

(32), 1,161; $CH_3(CH_2)_3$, 66, 122/25, 1,4556 (31), 1,131; $(CH_3)_2$ $CHCH_2$, 61, 125/26, 1,4596 (31), 1,138; $(CH_3)_2$-$CHCH_2CH_2$ (**IX**), 30, 106/4, 1,4590 (25), 1,175; *н*-C_6H_{13}, 71, 108/3, 1,4600 (27), 1,080; $C_6H_5(CH_2)_3$, 43, 154/3, —, —, т. пл. 125—127°. При р-ции **IV** с *н*-C_4H_9SH получен $CCl_3CH(SC_4H_9$-*н*$)CH_2NO_2$ (**X**), выход 68%, т. кип. 138°/1 *мм*, n_D^{23} 1,5138, d_4^{25} 1,345. NO_2-группу **X** не удалось восстановить. Соединения типа **II** и **III** испытаны на противосудорожную активность. Наиболее активными соединениями оказались **V**, **VI**, **VII**, **VIII** и **IX**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 4565. Р. С.

3776. Действие аммиака и первичных аминов на алкоксикетоны. Назаров И. Н., Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1117—1123

Реакция аминолиза алкоксикетонов с различным положением алкоксигруппы по отношению к карбонилу под действием NH_3 или первичных аминов (ПА) наблюдается лишь в случае β-алкоксикетонов, содержащих Н-атомы в α-положении, и приводит к образованию соответствующих β-аминокетонов. Исследование механизма этой р-ции показало, что она протекает через отщепление молекулы спирта с последующим аминированием α,β-непредельных кетонов. 1,7-Диметокси-3-метилгептен-3-он-5 (**I**) с $(CH_3)_2NH$ образует 1-метокси-3-метил-7-диметиламиногептен-3-он-5 (**II**). При действии на β,γ'-диалкоксикетоны $ROCH_2CH_2C(=CH_2)$-$COCH_2CH(CH_3)OCH_3$ (**IIIа** $R=CH_3$, **б** $R=C_2H_5$, **в** $R=C_4H_9$) водн. р-ров NH_3 и ПА образуются 2-метил-5-β-алкоксиэтилпиперидоны-4 (**IVа — з**). Полученный конденсацией диизопропилкетона (**V**) с CH_2O 2,4,4,-триметил-5-оксипентан-он-3 (**VI**) после метилирования дает 2,4,4,-триметил-5-метоксипентанон-3 (**VII**), причем

IVа $R=R'=CH_3$; **б** $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$; **в** $R=H$, $R'=C_2H_5$; **г** $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; **д** $R=R'=C_2H_5$; **е** $R=H$, $R'=C_4H_9$; **ж** $R=CH_3$, $R'=C_4H_9$; **з** $R=C_2H_5$, $R'=C_4H_9$

последний, также как и 2-метил-2-метоксибутанон-3, не реагирует с $(CH_3)_2NH$. 5-Метил-1,5-диметоксигексанон-3 (**VIII**) с $(CH_3)_2NH$ образует 5-метил-1-диметиламиногексен-4-он-3 (**IX**). 20 *г* **I** и 50 *мл* 25%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ нагревают (здесь и далее — в запаянной ампуле, 65°, 2 часа), смесь нейтрализуют HCl, удаляют нейтр. продукты и высаливают поташом, выход **II** 12,5 *г*, т. кип. 98—99°/4 *мм*, n_D^{20} 1,476, d_4^{20} 0,9453, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 149—150° (из сп.). 20 *г* **IIIа** и 20 *г* 30%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 в присутствии пирогаллола нагревают (65°, 2 часа), после обычной обработки выделяют **IVа**, выход 13,4 *г*, т. кип. 99,5—102,5°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4715, d_4^{20} 0,9882, 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 170° (из ацетона), ХГ, т. пл. 165° (из сп.). Р-р 14,2 *г* **IIIа** и 9 *г* 50%-ного $C_2H_5NH_2$ в 10 *мл* спирта нагревают (70°, 6 час.), выход **IVб** 6,4 *г*, т. кип. 103—105°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4742, d_4^{20} 0,9752, ДФГ, т. пл. 116—117° (из сп.), ХГ, т. пл. 162—163° (из ацетона). Смесь 20,5 *г* **IIIб**, 50 *г* водн. р-ра NH_3 и 20 *мл* спирта насыщают NH_3 при 0° (привес 20 *г*) и нагревают (60°, 3,5 часа), выход **IVв** 4,5 *г*, т. кип. 103—104°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 0,9807, ДФГ, т. пл. 165—167° (из сп.). Р-р 13 *г* **IIIб** и 28 *мл* 25%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 в 15 *мл* спирта нагревают (60°, 3 часа), подкисляют HCl, удаляют нейтр. соединения и кислый р-р нагревают с обратным холодильником (50°, 4 часа), выход **IVг** 8,1 *г*, т. кип. 109—110°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4689, d_4^{20} 0,9714, ДФГ, т. пл. 188° (из сп.), ХГ, т. пл. 169—170° (из ацетона). Смесь 15 *г* **IIIб**, 11 *г* 50%-ного $C_2H_5NH_2$ и 5 *мл* спирта нагревают (68°, 6 час.) и далее обрабатывают, как при получении **IVг**, выход **IVд** 6 *г*, т. кип. 113—115°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4688, d_4^{20} 0,9605, ДФГ, т. пл. 195° (из сп.), ХГ, т. пл. 156° (из ацетона). Смесь 13 *г* **IIIв**, 20 *мл* спирта и 50 *мл* водн. NH_3 насыщают NH_3 (привес 20 *г*) и нагревают (60°, 10 час.), выход **IVе** 1,9 *г*, т. кип. 129—130°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 0,9556, ДФГ, т. пл. 145° (из сп.). 6,8 *г* **IIIв**, 7 *г* 24%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 и 10 *мл* спирта нагревают (65°, 3 часа), выделяют 4,5 *г* смеси **IVж** и 1,2-диметил-5-β-бутоксиэтил-4-метилиминопиперидина, т. кип. 129—130/5 *мм*, n^{20}1,4645; к этой смеси добавляют 40 *г* 10%-ной HCl, через 12 час. нагревают 4 часа при 58—63° и выделяют 3,8 *г* чистого **IVж**, т. кип. 115—116°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4658, d_4^{20} 0,9504, ХГ, т. пл. 157—158° (из ацетона). 13 *г* **IIIв**, 7 *г* 50%-ного $C_2H_5NH_2$ и 10 *мл* спирта нагревают (65—70°, 5 час.) и затем в кислой среде нагревают с обратным холодильником (50°, 4 часа), выход **IVз** 6,2 *г*, т. кип. 137—138°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4688, d_4^{20} 0,9445, ХГ, т. пл. 148—150° (из ацетона). В 50 *мл* CH_3OH растворяют 1,5 *г* Na, добавляют 50 *г* **V** и 20 *г* параформа, кипятят 6 час., через 12 час. CH_3OH удаляют в вакууме, остаток нейтрализуют HCl и выделяют **VI**, выход 26 *г*, т. кип. 85—86°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4430, d_4^{20} 0,9293, ДФГ, т. пл. 152—153°. К р-ру 20 *г* NaOH в 90 *мл* воды добавляют 35 *г* **VI** и (постепенно) 40 *г* $(CH_3)_2SO_4$, перемешивают 1,5 часа, через 12 час. перемешивают 3 часа при 40°, добавляют р-р 20 *г* NaOH в 40 *мл* воды, нагревают (50°, 4 часа) и выделяют **VII**, 8 *г*, т. кип. 90—92°/25 *мм*, n_D^{18} 1,4300. 20 *г* **VIII** и 40 *г* 24%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ нагревают (70°, 2 часа), выход **IX** 6,8 *г*, т. кип. 90—93°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4596, пикрат, т. пл. 106° (из сп.); при оставлении смеси тех же кол-в реагентов на двое суток выход **IX** 7,3 *г*. С. Г.

3777. Синтез и бактерицидные свойства некоторых четвертичных высших алкил- и алкенилди-(2-оксиэтил)-аммониевых солей. Стефанович, Чирич (Synthese und bacterizide Wirkung einiger quaternärer höherer Alkyl- und Alkenyl-*bis*-(2-Oxyäthyl)-Ammoniumsalze. Stefanović Gjorgje, Ćirić Jovan), Recueil trav. chim., 1954, 73, № 6, 401—409 (нем.)

Взаимодействием алкил-(алкенил)-галогенидов с избытком диэтаноламина (**I**) в тетрагидрофуриловом спирте при кипячении с последующим добавлением водн. р-ра NaOH и *н*-бутанола получены третичные амины (ТА) общей ф-лы $RN(CH_2CH_2OH)_2$; они не кристаллизуются, как и их хлоргидраты, пикраты, а также ацетильные и бензоильные производные; с водой дают стойкую пену. Для ТА приводятся выход в %, т. кип. в °С, n_D^{20} и d_4^{20}: при R — децил, 83, 203—204/12 *мм*, 1,4675, 0,9214; гексадецил, 86, 254—256/1 *мм*; октадецен-9-ил, 73, 220—232/0,5—1 *мм*, 1,4730, 0,8994; 11-циклопентен-2'-ил-*н*-ундецил, 69, 197—198/0,1 *мм*, 1,4878, 0,9634; 13-циклопентен-2'-ил-*н*-тридецил, 73, 217—218/0,1 *мм*, т. пл. 27°, n_D^{30} 1,4855, d_4^{20} 0,9442. В р-цию с **I** (в оригинале — с триэтаноламином) введена также смесь бромидов (33 *г*) из смеси спиртов, изготовленной восстановлением к-т хаульмугрового масла; получено 26 *г* смеси аминов (ТАХМ), т. кип. 200—220°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,4861, d_4^{20} 0,9435. Из 5 *г* гексадецилди-(β-оксиэтил)амина и 10 *г* 3,5-динитробензоилхлорида в 20 *мл* C_6H_6 (кипячение, 15 мин.)

получен гексадецилди-[2-(3',5'-динитрофенилкарбокси-)этил]амин, выход 80%, т. пл. 87° (из бзл.). Взаимодействием ТА с $C_6H_5CH_2Cl$ в спирте (в автоклаве, 90—95°, 12—22 час.) получены четвертичные аммониевые соли (ЧА) общей ф-лы $[(R)(HOCH_2CH_2)_2(C_6H_5-CH_2)N]Cl$; их водн. р-ры сильно пенятся и бактерицидны. Для ЧА приводятся: выход, т. пл., а также число *мл* воды на 1 *г* ЧА в р-ре, еще убивающем за 2,5 мин. *Staph. aureus* (а) и B. Gaertner (б): R-децил, 83%, 106—108° [из этилацетата (II) и эф.], (а) 1000, (б) (1000); гексадецил, 76%, 94—98° (из II), (а) 6000, (б) 5000; октадецен-9-ил, 60%, 11-циклопентен-2'-ил-*н*-ундецил, 75%; 13-циклопентен-2'-ил-*н*-тридецил, 79%, 120° (из II и эф.), (а) 8000, (б) 2000. Из 35 *г* ТАХМ и 8,5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в тех же условиях получена смесь ЧА — кристаллич., выход 15 *г*, т. пл. 113° (из II), (а) 10 000, (б) 4000, и воскообразного, выход 8 *г*, (а) 10 000, (б) 9000. Для сравнения: фенол —(а) 60, (б) 60; «зефирол» (хлорид алкилдиметилбензиламмония с алкильными радикалами, соответств. жирным к-там кокосового масла) — (а) 1000, (б) 1000. В. Н.

3778. **β-Цианэтиловые эфиры полиметилен-*бис*-дитиокарбаминовых кислот и их производные. Делаби, Дамьен, Седан-Пенн** (Sur les polyméthylène *bis*-(dithiocarbamates de β-cyanoéthyle) et leurs dérivés. Delaby Raymond, Damiens Robert, Seyden-Penne Robert, m-me), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 23, 1645—1647 (франц.)

В дополнение к прежним опытам (РЖХим, 1954, 44589) синтезированы β-цианэтиловые эфиры полиметилен-*бис*-дитиокарбаминовых к-т общей ф-лы $CNCH_2CH_2SCSNR(CH_2)_n NRCSSCH_2CH_2CN$, исходя из симметричных алифатич. вторичных диаминов, которые в присутствии NaOH легко присоединяют CS_2 и дают Na-соли полиметилен-*бис*-дитиокарбаминовых к-т. Взаимодействием последних (без выделения их из реакционной смеси) с акрилонитрилом (2 моля на 1 моль соли) (при 30°) получены β-цианэтиловые эфиры. Гидратацией (конц. H_2SO_4, 0°, добавление воды) и омылением (разб. H_2SO_4, 100°, не более 15 мин.) CN-групп получены диамиды и дикарбоновые к-ты. Перечисляются *n*, R, т. пл. динитрила, т. пл. диамида, т. пл. дикарбоновой к-ты в °C: 2, CH_3, 151, 233,5, 243; 3, CH_3, 93, 152, 132,5; 6, CH_3, 72,5, 141, 103,5; 2, C_2H_5, 102, 191, 174; 3, C_2H_5, 56, 199, 96; 6, C_2H_5, 93,5, 145,5, 87; 2, $C_6H_5CH_2$, 119,5, 131, 187; в последнем случае для получения диамида применена смесь равных объемов H_2SO_4 и CH_3COOH. Все динитрилы перекристаллизованы из спирта (абс. или водн.), к-ты — из воды. Таким же путем из пиперазина получены динитрил (т. пл. 140°), диамид (т. пл. 231,5°) и дикарбоновая к-та (т. пл. 196°). Попытки перехода от динитрилов к соответствующим диамидинам и диамидоксимам (с применением обычных методов) успеха не имели. А. Т.

3779. **Синтез сернистых веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 11. Ионные превращения винилэтилсульфида. Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Уварова Н. И.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 154—162

Изучено взаимодействие винилэтилсульфида (I) с водой, спиртом (II), HCl-газом (III) и HBr-газом (IV) в присутствии ионных катализаторов. Показано, что присоединение II—IV к I протекает по правилу Марковникова. Гидролиз I под влиянием слабокислого р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ (V) требует значительно более жестких условий, чем в случае винилэтилового эфира. Так, за 2 часа реагирует только 7—10% I, в то время как гидролиз винилалкиловых эфиров в этих условиях протекает количественно. Под действием 5%-ной HCl (к-ты) гидролиз I протекает легче, чем в присутствии V. Однако этот метод неприменим для колич. определения I, так как кол-во образующегося CH_3CHO не отвечает ни одному из ур-ний р-ции. Скорость р-ции I с II очень невелика. Образующийся монотиоацеталь (VI) нестоек и склонен к р-циям диспропорционирования и переэтерификации. При взаимодействии I с III и IV с хорошими выходами получаются соответствующие α-галоиддиэтилсульфиды (VII). Осуществить присоединение IV к I в среде инертного р-рителя и в присутствии динитрила азоизомасляной к-ты вопреки правилу Марковникова не удалось, что опровергло имеющиеся в литературе указания (Whither C., Reid E. E., J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 636—638) о легкости «аномального» присоединения IV к тиовиниловым эфирам. Строение VII было доказано гидролизом, в результате которого образуется галоидоводород, CH_3CHO и диэтилмеркапталь (VIII) с колич. выходом. α-Хлордиэтилсульфид (IX) при хранении более стоек, чем α-бромдиэтилсульфид (X); эфир хорошо стабилизирует эти в-ва. Гидролиз I в присутствии 0,5 н. V проводят аналогично гидролизу винилалкиловых эфиров (Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Ж. общ. химии, 1947, 17, 1129). 5,24 *г* I, 10 *мл* 5%-ной HCl (к-ты), 25 *мл* диоксана и 25 *мл* воды нагревают 6 час. при 100° и получают VIII, выход 76%, т. кип. 64—66°/6 *мм*, n_D^{20} 1,5023. В смесь 0,07 моля I и 0,1 моля II в течение 5 мин. при —10° пропускают слабый ток SO_2. Т-ру медленно поднимают до 24°, выдерживают при этой т-ре 12 час. и затем нагревают 5 чс. при 60° и перегоняют; выход VIII 50%, т. кип. 67—68°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5025, d_4^{20} 0,9706. Понижение т-ры р-ции до 20° и увеличение продолжительности р-ции до 24 час. приводит к понижению выхода VIII до 46,3%. Взаимодействием 5 *г* I и 2,6 *г* II в присутствии 0,1 *г* HCl в диоксане (25—27%-ный р-р) получают VI, т. кип. 66,5—67°/46 *мм*, n_D^{20} 1,4451, d_4^{20} 0,9038; выход зависит от условий р-ции (перечисляются мол. соотношение I и II, катализатор в *г*, продолжительность нагревания в час., т-ра р-ции в °C, выход VI): 1 : 1, 0,1 *г* HCl в диоксане, 1,5, 60, 20,0; 1 : 1,8, 0,1 *г* HCl в диоксане, 48, 18, 12,0; 1 : 1,2, 0,1 *г* 30%-ной HCl (к-ты), 48, 18, 11,0; 1 : 1,2, 0,1 *г* $CH_3CHBrSC_2H_5$, 48, 18, 10,5. В смесь 0,05 моля VI и 0,1 моля II при 0° пропускают 5 мин. SO_2, нагревают 1,5 часа при 60—65° и через 2 суток перегонкой выделяют этилмеркаптан и диэтилацеталь. Через 9,3 *г* I при —10° пропускают ток сухого HCl-газа и получают IX, выход 80,9%, т. кип. 44—47°/30 *мм*, n_D^{20} 1,4705, d_4^{20} 1,012. Аналогично из 8,5 *г* I и HBr-газа получают X, выход 77,1%, т. кип. 39—41,5°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 1,3677. Сообщение 10 см. РЖХим, 1955, 5550. С. В.

3780. **Синтез этиленсульфоната натрия из этанола. Бреслоу, Хаф, Фэрклаф** (Synthesis of sodium ethylenesulfonate from ethanol. Breslow David S., Hough Robert R., Fairclough James T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 21, 5361—5363 (англ.)

Простой метод синтеза этиленсульфоната натрия (I) заключается в нагревании этионовой к-ты (II) с водн. р-ром NaOH. II получен обработкой 1 моля C_2H_5OH 1 молем SO_3 при 0° и последующим добавлением второго моля SO_3 при 50°; выход I 80% (считая на C_2H_5OH). Доказано существование равновесия: $2C_2H_5OSO_3H \rightleftarrows (C_2H_5)_2SO_4 + H_2SO_4$. Установлено, что степень чистоты этилсерной кислоты (III) не оказывает влияния на выход II и, что в продуктах синтеза II постоянно присутствует ~20% H_2SO_4, которая получается, повидимому, дегидрированием II в карбилсульфат при действии SO_3. Авторы считают, что при сульфировании III не образуется C_2H_4, а происходит

электрофильное смещение H в молекуле III под влиянием SO_3 с последующим удалением протона, которое облегчено образованием квази-6-членного цикла *A*. Исследована устойчивость I по отношению к р-ции полимеризации (в присутствии ингибиторов и без них, при pH р-ра 3 и 10; при 50 и 100°). Найдено, что лучшим ингибитором является $NaNO_2$ и что р-р I нестабилен при 100° и pH 10. Кристаллич. I нестабилен при всех условиях. М. К.

CH_2CH_2, H, O, A, HO_3S

3781. Тетраэтилпирофосфат, меченный P^{32}. Робинсон (Tetraethyl pyrophosphate labeled with phosphorus-32. Robinson J. R.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 4, 722—723 (англ.)

Для получения $(C_2H_5)_4P_2^{32}O_7$ (I) нагревают 72,4 ммоля $(C_2H_5)_3P^{32}O_4$ (II) (с активностью 47 *µ кюри/г*) (Baldwin W. H., Higgins C. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2431) с 55,6 ммоля $SOCl_2$ (70—75°, 24 часа, затем 140°, 0,5 часа) и удаляют при 10 *мм* летучие в-ва. Выход I 49%, т. кип. 95—100°/0,002 *мм*, n_D^{25} 1,4174, активность I 65 *µ кюри/г*. Ю. З.

3782. Исследования в ряду циклопентана. Часть IV. Синтезы изомерных эфиров ряда циклопентанона. Датта (Studies in the cyclopentane series. Part IV. Synthesis of isomeric cyclopentanone esters. Dutta Phanindra Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 12, 875—880 (англ.)

Конденсацией этилового эфира α,β-дициан-β-метиладипиновой к-ты (I) с акрилонитрилом (II), гидролизом полученного этилового эфира α,β-дициан-α-(β-цианэтил)-β-метиладипиновой к-ты (III) и последующей этерификацией получен метиловый эфир α-(β-карбометоксиэтил)-β-метил-β-карбометоксиадипиновой к-ты (IV). С целью получения 2-метил-2-β-(карбэтоксиэтил)-3-карбэтоксициклопентанона-1 (V), важного промежуточного продукта в синтезе стероидов, проведена р-ция циклизации IV под действием CH_3ONa в C_6H_6, гидролиз полученного эфира и этерификация. Однако при этом был получен этиловый эфир 2-(β-карбэтоксиэтил)-1-метилциклопентанон-3-карбоновой-1 к-ты (VI), изомерный V. Для получения V конденсируют этиловый эфир 2-метилциклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VII) (после защиты метиленовой группы) с II в присутствии *трет*-C_4H_9OK, полученный нитрил гидролизуют и этерифицируют. Защита осуществлялась путем обработки формильного производного VII метиланилином или $HC(OC_2H_5)_3$. В последнем случае выход V ниже. При гидролизе V HCl (к-той) получается 2-метил-2-(β-карбоксиэтил)-циклопентанон-3-карбоновая-1 к-та (VIII), у которой вторичная карбоксильная группа находится в *цис*-положении к четвертичной метильной группе и в *транс*-положении к карбэтоксильной группе. К р-ру 1,2 *г* K в 100 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляют 75 *г* I и 19 *г* II, оставляют на 12 час. и разлагают разб. HCl, получают III, выход 81 *г*, т. кип. 210—220° (т-ра бани)/0,4*мм*. Смесь 150 *г* III и 1 *л* конц. HCl оставляют на 12 час. при ~20°, затем кипятят 2 дня, упаривают в вакууме, растворяют в ацетоне, фильтруют, удаляют ацетон и кипятят 3 дня с 1 *л* CH_3OH и 120 *мл* H_2SO_4, получают IV, выход 87 *г*, т. кип. 175—180°/1 *мм*. Р-р 68 *г* IV в 300 *мл* C_6H_6 и CH_3ONa (из 5 *г* Na в 200 *мл* C_6H_6) кипятят в атмосфере N_2, одновременно отгоняя и добавляя 500 *мл* C_6H_6; продукт р-ции разлагают льдом с к-той, удаляют C_6H_6, остаток кипятят 16 час. с 500 *мл* HCl (1 : 1), упаривают и кипятят 20 час. с 200 *мл* спирта и 25 *мл* H_2SO_4, получают VI, выход 37 *г*, т. кип. 135—140°/0,5 *мм*, семикарбазон, т. пл. 110—112° (из разб. сп.). Приливают 17 *г* VII и 22 *г* $HCOOC_2H_5$ к 15 *г* CH_3ONa в безводн. эфире, оставляют на 12 час., разлагают водой, отгоняют эфир от эфирного слоя и остаток формильного соединения (IX) (14 *г*) обрабатывают 20 *г* $HC(OC_2H_5)_3$, 14 *мл* спирта и 5 каплями конц. HCl, нагревают, оставляют на 12 час., разлагают водн. Na_2CO_3 и перегоняют, выход 15,5 *г*, т. кип. 125—130°/1,5 *мм*. 11,4 *г* полученной смеси добавляют к р-ру 0,2 *г* K в 30 *мл* *трет*-C_4H_9OH, затем добавляют 6 *г* II, оставляют на 12 час. и разлагают водой, получают 3,2 *г* продукта с т. кип. 150—160°/0,5 *мм*, 4,5 *г* этого в-ва в 30 *мл* CH_3OH обрабатывают 14 *мл* HCl (1 : 1) (3 часа), кипятят с 12 *г* NaOH в 225 *мл* воды, обрабатывают 250 *мл* HCl (1 : 1) и кипятят 10 час, остаток после отгонки р-рителей кипятят 20 час. с 25 *мл* спирта и 2,5 *мл* H_2SO_4, получают V, выход 2,5 *г*, т. кип. 140—145°/1 *мм*, семикарбазон, т. пл. 150—152° (из разб. сп.). К 20 *г* IX в 200 *мл* CH_3OH добавляют 12 *г* метиланилина, продукт конденсации (X), т. кип. 210—215°/1 *мм*, выход 25 *г*. К р-ру 0,4 *г* K в 60 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляют 32,5 *г* X и 12 *г* II, оставляют на 12 час., подкисляют HCl, упаривают, нагревают при ~100° с 15 *мл* HCl в 25 *мл* воды 30 мин., кипятят 30 мин. с 15 *г* NaOH в 35 *мл* воды и с 100 *мл* конц. HCl в 30 *мл* воды кипятят ~12 час. Остаток после отгонки р-рителей кипятят с 60 *мл* спирта и 6 *мл* H_2SO_4 20 час., получают V, выход 6 *г*. Кипятят 2 *г* V с 8 *мл* конц. HCl 10 час., получают VIII, т.пл. 160—161° (из разб. HCl или этилацетата). Н. Ш.

3783. Синтез и реакции метилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой-1 кислоты. Ньюман, Мак-Ферсон (Synthesis and reactions of methyl 2-methyl-3-oxo-1-cyclopentenecarboxylate. Newman Melvin S., McPherson James L.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 11, 1717—1723 (англ.)

С целью использования для синтеза стероидов получен метиловый эфир 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой-1 к-ты (I) по схеме: циануксусный эфир (II), диэтиловый эфир α-циано-β-метилянтарной к-ты (III) → диэтиловый эфир α-циано-α-(β′-цианоэтил)-β-метилянтарной к-ты (IV) → диэтиловый эфир 1-метил-2-карбэтоксиадипиновой к-ты (V) → диэтиловый эфир 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,4 к-ты (VI) → этиловый эфир 2-метилциклопентанон-3-карбоновой-1 к-ты (VII) → 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновая к-та (VIII) → I и изучены его р-ции. Показано, что VIII идентична с к-той, выделенной из пикротоксина, для которой ранее, на основании озонирования, была предложена структура VIII (Sutter, Schlitter, Helv. chim. acta, 1949, 32, 1861). Попытки провести диеновый синтез между I и бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и 2-метоксибутадиеном-1,3 не удались (т-ра от ~20° до 200°; время 10—55 час., соотношение диена и диенофила от 0,1 до 10). Авторы не смогли получить этинилкарбинолы из VII и I (Na, жидкий NH_3, C_2H_2 либо этинилмагнийбромид и C_2H_2 под давлением в 1,5 *ат*). При обработке I $CH(OCH_3)_3$, этиленгликолем (IX) вместо кеталей получены соответственно метиловый эфир 3-метокси-2-метилциклопентадиен-1,3-карбоновой-1 к-ты (X) и метиловый эфир 3-(2′-оксиэтокси)-2-метилциклопентадиен-1,3-карбоновой-1 к-ты (XI). Положение двойных связей в X и XI не доказано. При действии IX на VII получен нормальный продукт р-ции — циклич. кеталь. Взаимодействие I с гидразином приводит, по мнению авторов, к смеси гидразона I, азина I и гидразона гидразида 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой-1 к-ты (XII). К р-ру 3 молей C_2H_5ONa в 1000 *мл* абс. спирта при перемешивании прибавляют по каплям сначала 3,02 моля II, затем 2,99 моля этилового эфира α-бромпропионовой к-ты, поддерживая т-ру реакционной смеси несколько ниже т-ры кипения, кипятят 1 час, оставляют на 1 час и получают III, выход 73%, т. кип. 156°/17 *мм*. К 100 *мл* абс. спирта, содержащему немного C_2H_5ONa, прибавляют 0,2 моля III, затем порциями 0,2 моля + 15% избытка акри-

лонитрила при 26—34°, выдерживают 1,5 часа, нейтрализуют CH_3COOH и перегоняют, выход **IV** 94%, т. кип. 176—179°/2—3 *мм*. При получении **V** к неочищ. **IV** (из 4 молей **III**, 4,6 моля акрилонитрила и 0 5 *г* Na) прибавляют при охлаждении, порциями по 500 *мл* в течение 1 часа 2650 *мл* конц. HCl, выдержив ют 2 часа при ~20°, нагревают до 70—80° выдерживают 2—3 часа без нагревания, затем нагревают при т-ре близ т-ры кипения до прекращения выделения CO_2 (48—72 часа), упаривают в вакууме при 65—75° почти досуха, прибавляют 1000 *мл* C_6H_6, перегоняют при атмосферном давлении до тех пор, пока т-ра не достигнет 80°, прибавляют 1800 *мл* спирта, насыщают HCl (газом) (для полной этерификации с употреблением азеотропного метода удаления воды необходимо 8—10 дней), удаляют избыток спирта и C_6H_6, нейтрализуют к-ту и получают **V**, выход 93%, т. кип. 150—153°/ 3 *мм*. К 4 молям +2% избытка NaH прибавляют 2400 *мл* сухого эфира, содержащего 5 *мл* абс. спирта, затем при перемешивании и охлаждении льдом, в течение 20 час. — 4 моля **V**, обрабатывают 1000 *мл* 6 н. HCl, отделяют эфирный слой, промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и получают **VI**, выход 92,1%, т. кип. 153—156°/6—7 *мм*. К 3,2 моля **VI** прибавляют 2000 *мл* 10%-ной HCl, кипятят 12 час. на водяной бане, перегоняют до тех пор, пока т-ра дистиллата не достигнет 95°, охлаждают, насыщают $(NH_4)_2SO_4$, извлекают эфиром. При этерификации продукта, выделенного из эфирного слоя, получают **VII**, выход 92,5%, т. кип. 124—125°/16 *мм*, n_D^{25} 1,4489. К р-ру 3,08 моля **VII** в 2300 *мл* сухого CCl_4 при 0° прибавляют по каплям р-р 3,07 моля Br_2 в 767 *мл* CCl_4, удаляя HBr малым вакуумом, затем быстро добавляют 435 *мл* $(C_2H_5)_3N$, кипятят 2 часа, фильтруют; из фильтрата отгоняют избыток CCl_4 и $(C_2H_5)_3N$, остаток промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3; 2-кратная перегонка в малом вакууме и при 16 *мм* дает смесь **VII** и этилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой-1 к-ты, которую перемешивают в течение 1 часа с 10%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром, водн. слой насыщают $(NH_4)_2SO_4$, прибавляют конц. HCl до прекращения выпадения осадка; осадок отфильтровывают и получают **VIII**, выход 50%, т. пл. 175—175,5° (из воды), семикарбазон, т. пл. 251—276° (разл.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. ~205°. Фильтрат концентрируют, насыщают $(NH_4)_2SO_4$, извлекают эфиром. Возврат 2-метилциклопентанон-3-карбоновой-1 к-ты (**XIII**) 30%, т. пл. 94° (из петр. эф.). Если исходить из метилового эфира 2-метилциклопентанон-3-карбоновой-1 к-ты, то выход **VIII** достигает 62%, а выход **XIII** 22%. К р-ру 1 моля **VII** в 400 *мл* сухого CCl_4 при перемешивании прибавляют р-р 1 моля SO_2Cl_2 в 150 *мл* свежеперегнанного CCl_4 так, чтобы т-ра была 55°, кипятят 1,5 часа, охлаждают, прибавляют 1 моль $(C_2H_5)_3N$, перемешивают 1 час на холоду, кипятят 1 час, фильтруют и быстро перегоняют в вакууме. Фракцию с т. кип. 76—88°/1 *мм* обрабатывают как описано выше и получают **VIII**, выход 59%, **XIII**, выход 28%. При обработке **VIII** эфирным р-ром CH_2N_2 получают **I**, выход 95%, т. кип. 84°/2 *мм*, 126—127,5°/16 *мм*, n_D^{26}1,4954. К смеси 0,05 моля **I** и 0,10 моля свежеперегнанного $CH(OCH_3)_3$ прибавляют 8 *г* абс.CH_3OH, содержащего следы HCl (газа), оставляют на 12 час., помещают над Na_2CO_3, нагревают, фильтруют и получают **X**, выход 89%, т. кип. 126°/16 *мм*, т. пл. 29°, n_D^{25} 1,5026. К смеси 0,05 моля **I** и 0,055 моля свежеперегнанного **IX** прибавляют 100 *мл* абс. C_6H_6 и 1 *г* дауэкс-50, кипятят 15 час. с водоотделителем (собран 1 *мл* воды), фильтруют и получают **XI**, выход 83%, т. кип. 133°/16 *мм*, 93,5°/2 *мм*, n_D^{25} 1,4895. 0,025 моля **I** при 0° прибавляют 0,025 моля + 10% избытка безводн. гидразина, выдерживают 12 час. в холодильнике, фильтруют, осадок весом 1 *г* промывают абс. CH_3OH, встряхивают с 3000 *мл* C_6H_6, фильтруют. Из осадка получают **XII**, выход 0,4 *г*. Фильтрат хроматографируют на колонке 4 × 30 *см*, заполненной 400 *мл* смеси силикагель-целит (1,55 : 1), проявление проводят 1000 *мл* р-ра, содержащего 500 *мл* эфира, 250 *мл* C_6H_6 и 250 *мл* петр. эфира (т. кип. 65—110°); выход гидразона **I** 0,4 *г*, т. пл. 155—156° (из CH_3OH). Смесь 0,05 моля **I**, 0,05 моля + 10% избытка безводн. гидразина и 50 *мл* абс. CH_3OH, кипятят 12 час., отфильтровывают осадок. Бензольный р-р 0,5 *г* этого осадка хроматографируют по вышеописанному методу; выход азина **I** 0,4 *г*, т. пл. 193—193,5°. При смешении 0,05 моля **I** с 0,15 моля + + 10% избытка безводн. гидразина выделяется 3 *г* осадка, который отфильтровывают. Фильтрат обрабатывают 10 каплями гидразина, нагревают, охлаждают, отфильтровывают 2,9 *г* в-ва. В результате 4-кратного повторения этой операции получают 8,4 *г* смеси гидразона **I** и **XII**, которую обрабатывают 3000 *мл* C_6H_6, фильтруют. Из осадка получают **XII**, выход 47,6%, т. пл. 217—218° (из пиридина); из фильтрата — гидразон **I**, выход 50%. М. К.

3784. Синтез 6-замещенных 1,2,3,4-тетрафенилфульвенов. Т е й б е р, П а й к у с, Б е к к е р, Ш п ё р р и (Syntheses for 6-substituted-1,2,3, 4-tetraphenylfulvenes. T a b e r D a v i d, P i c u s N o r m a n, B e c k e r E r n e s t I., S p o e r r i P a u l E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1010—1012 (англ.)

Конденсацией тетрафенилциклопентадиена (**I**) с различными альдегидами получен ряд 6-замещ. 1,2,3,4-тетрафенилфульвенов (**II**). К кипящему р-ру 1,35 ммоля **I** и 7,3 ммоля альдегида в 25 *мл* абс. CH_3OH прибавляют (10 мин.) 50 *мл* 4%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH, кипятят и отфильтровывают **II**. Получены следующие **II** (перечисляются R, выход в %, время кипячения в час., т. пл. в°С разл.): C_6H_5, 73,4, 203—204°; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 88, 2, 199—199,5 (из петр. эф.); *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 74, 3, 253—255 (из петр. эф.); *n*-$NO_2C_6H_4$, 32, 2, 227—228 (из бзл.-петр. эф.); *n*-ClC_6H_4, 50, 2, 176—177 (из петр. эф.); $C_6H_5CH = CH$, 37, 2, 193—194 (из CH_3OH); *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH = CH$, 16, 4, 229—231 (из бзл.-петр. эф.); 1-нафтил, 49, 4, 209—211 (из CH_3COOH); 2-фурил, 55,6 4, 187—188 (из петр. эф.); 2-хинолил, 85, 1, 75, 242—243 (из CH_3OH); 4-хинолил, 79,7, 0,75, 226,5—227,5 (из бзл.-петр. эф.); 6-хинолил, 41, 3, 210—210,5 (из бзл.-петр. эф.); 2-бензтиазолил, 72,3, 0,5, 229,5—230 (из бзл.-петр. эф.). Конденсацией **I** с четвертичными гетероциклич. соединениями, содержащими потенциальную альдегидную группу, получены 6,6-дизамещ. 1,2,3,4-тетрафенилфульвены (**III**). Из 4 *г* иодистого

YCHR II Y(CHCH)$_n$=[X, N–R] III Y = [C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5]

2-метилмеркапто-3-метилбензтиазолиния и 1,8 *г* **I** (кипячение 16 час. в CH_3OH) получают **III** (R = CH_3, X = = S, *n* = 0), выход 77,5%, т. пл. 346—350° (из бзл.-петр. эф.). 0,87 *г* иодистого 3-этил-2-(β-ацетанилидовинил)-бензоксазолия и 0,74 *г* **I** (кипячение 7,25 часа в р-ре *изо*-C_3H_7OH) дают **III** (R = C_2H_5, X = O, *n* = 1), выход 9,3%, т. пл. 244,5—255,5° (из CH_3OH-бзл.); из 0,9 *г* иодистого 3-этил-2-(β-ацетанилидовинил)-бензтиазолия и 0,74 *г* **I** (кипячение 1 час в CH_3OH) получают **III** (R = C_2H_5, X = S, *n* = 1), выход 56%, т. пл. 277—279° (из бзл.-петр. эф.); аналогично из 0,97 *г* иодистого 3-этил-2-(β-ацетанилидовинил)-бензоселеназолия и 0,74 *г* **I** получают **III** (R = C_2H_5, X = = Se, *n* = 1), выход 50%, т. пл. 278—279°; из 0,89 *г*

иодистого 1-этил-2-(β-ацетанилидовинил)-хинолиния и 0,74 *г* I (кипячение 3 часа в CH_3OH) получили III ($R = C_2H_5$ $X = -CH = CH-$, $n = 1$), т. пл. 283—285° (из бзл.-петр. эф.). Бензтиазол-2-альдегид (т. пл. 75—77°) получен окислением 2-метил-бензтиазола SeO_2 (Borsche, Doeller, Liebigs Ann. Chem., 1939, **537**, 53). При р-ции 0,59 ммоля II (R = 4-хинолил) с 7 *мл* CH_3J (~20°, 2 дня, и кипячение 0,5 часа) эфиром осаждают иодметилат, выход 91%, т. пл. 264—265° (разл.); аналогично из II (R = 6-хинолил) получают иодметилат, выход 56%, пластинки и иглы (полиморфизм).

В. К.

3785. **Исследования в ряду терпенов. XXII, Синтез, физические свойства и каталитическое дегидрирование 1-метил-1-этил-, 1-метил-1-*н*-пропил- и 1-метил-1-изопропилциклогексанов. Пайнс, Марешаль** (Study in the terpene series. XXII. Synthesis, physical constants an catalytic dehydrogenation of 1-methyl-1-ethyl-, 1-methyl-1- *n*-propyl- and 1-methyl-1-isopropylcyclohexane. Pines Herman, Maréchal Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2819—2823 (англ.)

Синтезированные из 1-метил-1-формилциклогексена-3 (I) и RMgX 1-(1′-метилциклогексен-3′-ил)-этанол (II) и пропанол-1 (III) гидрированы до насыщ. спиртов (IV) и (V), которые затем окислены в соответствующие кетоны (VI) и (VII), 2-(1′-метилциклогексил)-пропанол-2 (VIII) (из IV и CH_3MgJ) дегидратирован до 1-метил-1-изопропенилциклогексана (IX) и гидрирован до 1-метил-1-изопропилциклогексана (X); 1-метил-1-этил (XI) и 1-метил-1-*н*-пропилциклогексан (XII) получены из VI и VII при восстановлении H_2NNH_2. Исследовано дегидрирование X—XII над Cr_2O_3/Al_2O_3 (промотирован Ce и K) при 500° и над 7%-ной Pt/Al_2O_3 при 330°. Найдено, что над Cr_2O_3/Al_2O_3 преимущественно отщепляются высшие алкильные группы (в продукте 75—80% толуола), тогда как Pt/Al_2O_3 действует менее избирательно. 1,5 моля I и 1,5 моля CH_3MgJ (разложение разб. HCl до нейтр. р-ции, затем NH_4Cl) дают II, выход 80%, т. кип. 85,8°/10 *мм*, 99,4°/20 *мм*, 114,3°/40 *мм*, 124°/60 *мм*, 131,1°/80 *мм* и 136,7°/100 *мм*, n_D^{20} 1,4858, d_4^{20} 0,95651, 3,5-динитробензоат, т. пл. 97° (из сп.); аналогично получают III, выход 85%, т. кип. 124,3°/40 *мм*, 134,95°/60 *мм*, 142,4°/80 *мм* и 148,3°/100 *мм*, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 0,95044. При гидрировании над Ni/кизельгур (50—60°/120 *ат*) II дает IV, т. кип. 84,7°/10 *мм*, 98,4°/20 *мм*, 113,3°/40 *мм*, 122,4°/60 *мм*, 129,4°/80 *мм* и 134,9°/100 *мм*, n_D^{20} 1,4716, d_4^{20} 0,93137, 3,5-динитробензоат, т. пл. 106° (из сп.), аналогично при гидрировании III (80—90°/125 *ат*) получают V, т. кип. 123,2°/40 *мм*, 133,1°/60 *мм*, 140,5°/80 *мм* и 146,1°/100 *мм*, n_D^{20} 1,4711, d_4^{20} 0,92784, 3,5-динитробензоат, т. пл. 92° (из сп.). IV окисляют H_2CrO_4 по описанному ранее методу (Pines и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3798); выход VI 80%, т. кип. 101,7°/50 *мм*, 120°/100 *мм*, 131,8°/150 *мм* и 140,4°/200 *мм*, n_D^{20} 1,4547, d_4^{20} 0,91785, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 132° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 187° (из сп.). Аналогично из V получают VII, выход 75%, т. кип. 115,3°/50 *мм*, 134,7°/100 *мм*, 147,3°/150 *мм* и 157,5°/200 *мм*, n_D^{20} 1,4553, d_4^{20} 0,91490, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 78,5 (из сп.). VI с CH_3MgJ дает VIII, выход 75%, т. кип. 120,4°/40 *мм*, 131,2°/60 *мм*, 138,6°/80 *мм* и 144,3°/100 *мм*, n_D^{20} 1,4776, d_4^{20} 0,93929. 0,59 моля VIII нагревают до 200° с 0,9 моля α-нафтилизоцианата и IX отгоняют в вакууме, выход 65%, т. кип. 172,3°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,84475. При гидрировании IX (аналогично III) получают X, т. кип. 177,5°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4512, d_4^{20} 0,82615. 0,57 моля VI восстанавливают H_2NNH_2 по описанному ранее методу (Pines и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5738); выход XI 50%, т. кип. 151,8°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4414, d_4^{20} 0,80652; XI получают также дегидратацией IV при 400° над Al_2O_3 с последующим гидрированием (60°/120 *ат*) над Ni/кизельгур. Аналогично VII при восстановлении H_2NNH_2 дает XII, выход 50%, т. кип. 174,3/760 *мм*, n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 0,81008. Приведены ИК-спектры IX—XII. Сообщение XXI см. РЖХим, 1955, 37383.

М. К.

3786. **Первичные реакции разложения циклогексена под действием тепла. Майар, Гольдер** (Sur les réactions primaires de la thermolyse du cyclohexéne. Maillard Alfred, Golder Lucien), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 20, 1256—1258 (франц.)

Изучены первичные р-ции циклогексена (I) при 300—420° и разных давлениях. При т-ре ниже 300° в присутствии силикагеля (II) в проточной системе протекает только дегидрирование I, а при более высокой т-ре (350—420°) образуются этан и метан. При проведении р-ции в автоклаве давление тормозит разложение. В присутствии II или в его отсутствие при 420° выход низших углеводородов и содержание непредельных в жидких фракциях уменьшается. При применении автоклава из хромистой стали вместо обычной углеродистой выход непредельных значительно выше: фракция 80—90° продукта р-ции содержит 60% олефинов, 6% C_6H_6, 34% циклогексана; фракция 230—240° — 25% олефинов и ~65% фенилциклогексана (III). Полученные данные указывают на дегидрирование I до C_6H_6, гидрирование I до циклогексена и конденсацию I с C_6H_6 до III. Н. П.

3787. **Изучение реакции Цинке и Зуля. Ньюман, Пинкус** (A study of the Zincke and Shul reaction. Newman Melvin S., Pinkus A. G.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 6, 978—984 (англ.)

Изучена р-ция Цинке и Зуля — образование 4-метил-4-трихлорметил-2,5-циклогексадиенона (I) из *n*-крезола (II) и CCl_4 (Ber., 1906, **39**, 4148). С эквимолярным кол-вом $AlCl_3$ р-ция не идет, с избытком 25 и 100% разница в выходе I незначительна (56 и 58% при 50°); BF_3 и безводн. $SnCl_4$ не катализируют р-цию. В качестве р-рителя, необходимого для ведения р-ции, кроме CCl_4, весьма подходит CS_2; в $C_6H_5NO_2$, C_6H_5Cl и петр. эфире р-ция не идет. Механизм р-ции: $AlCl_3$ образует с II дихлоралюминиевую соль, *n*-$CH_3C_6H_4$-$OAlCl_2$ (III) и одновременно активирует молекулу CCl_4, образуя с ней лабильный комплекс, разлагающийся с образованием I и $AlCl_3$. При р-ции CCl_3-группа частично вступает в орто-положение к оксигруппе, что приводит к образованию побочных продуктов. Р-р 0,05 моля II в 5 *мл* CS_2 прибавляют по каплям к суспензии 0,063 моля безводн. $AlCl_3$ в 25 *мл* CS_2, к полученному р-ру прибавляют 0,05 моля CCl_4, нагревают 2 часа при 45°, отгоняют в вакууме CS_2 и разлагают комплекс водой; отгонкой с паром выделяют I, выход 60,3%, т. пл. 103,8—104,2° (из петр. эф.), в ИК-спектре полоса CO-группы 5,95 μ (в минер. масле). Аналогично получены: 2,6-дибром-4-метил-4-трихлорметил-2,5-циклогексадиенон (0,038 моля $AlCl_3$, 0,026 моля CCl_4, 40 *мл* CS_2 и 0,025 моля 2,6-дибром-*n*-крезола, разложение, экстракция смесью C_6H_6 и эф.), выход 9,4%, т. пл. 168,7—169,5° (субл.); 2,6-дихлор-4-метил-4-трихлорметил-2,5-циклогексадиенон (0,038 моля $AlCl_3$, 0,03 моля CCl_4, 60 *мл* CS_2, 0,03 моля 2,6-дихлор-*n*-крезола, 2 часа при 50°, отгонка р-рителя в вакууме, разложение, экстракция смесью C_6H_6 и петр. эф.), выход 35,5%, т. пл. 165,4—166,0° (из

циклогексана); 4-(1,1,-дихлорэтил)-4-метил-2,5-циклогексадиенон, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона с выходом 1,6%, т. пл. 151,5—152° (из 95%-ного сп.). Не удалось получить продуктов, аналогичных I при р-ции II с C_6Cl_6, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl и CH_3J, а также использовать р-цию Цинке и Зуля для введения ангулярной CCl_3-группы в 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтол. Н. В.

3788. **Применение 1-(1-ацетоксивинил)-циклогексена в реакции Дильса-Альдера.** А н с е л л, Б р у к с (The use of 1-(1-acetoxyvinyl)-cyclohexene in the Diels-Alder reaction. A n s e l l M. F., B r o o k s G. T.), Chemistry and Industry, 1955, № 29, 916 (англ.)

Взаимодействием 1-ацетилциклогексена и изопропенилацетата получен 1-(1-ацетоксивинил)-циклогексан (I), т. кип. 66°/0,7 *мм*, n_D^{20} 1,4990. I дает с малеиновым ангидридом ангидрид 1-ацетокси-$\Delta^{1(9)}$-октагидронафталин-3,4-дикарбоновой к-ты, т. пл. 84—86°, с бензохиноном 9-ацетокси-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-1,4-диоксофенантрен, т. пл. 118—120°, с 2,6-ксилохиноном аддукт, т. пл. 111—112,5°, который может быть, по мнению авторов, или 9-ацетокси-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-3,12-диметил-1,4-диоксофенантрен или 9-ацетокси-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-2,11-диметил-1,4-диоксофенантрен. Л. П.

3789. **Исправления к статье «Пурпурогаллин. Часть XI. Некоторые перегруппировки трополонов».** А к р о й д, Х э й у э р т, Д ж е ф р и с (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1955, 430.

3790. **Синтезы и реакции азуленов.** Т р е й б с (Synthesen und Reaktionen von Azulenen. T r e i b s W i l h e l m), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 2, 76—77 (нем.)

Кратко сообщается об удобном методе синтеза полициклич. азуленов, заключающемся в действии на бензозамещ. гидринденов термически расщепленными диазометаном (I) и его гомологами при 170—180° или I и его гомологами, полученными «в момент выделения» при той же т-ре. Из гидриндена (II) и I получен азулен; из флуорена (III) и I — 1,2-бензазулен, т. пл. 190—191°; из 3,4-бензофлуорена и I — 1,2,7 8-дибензазулен, т. пл. 218—219°; из I и фенилдиазометана (IV) — 5-фенилазулен; из II и IV — 5-фенил-1,2-бензазулен; из 1,2,3,4-дибензфлуорена и диазоуксусного эфира (V) — первый полностью ароматич. пятициклический азулен, т. пл. 188—189°. Аналогично, а также при действии УФ-света, из гидринденов и диазокетонов получены соответствующие азуленкетоны. Показано, что азулены нитруются HNO_3 в отсутствие следов HNO_2 в ацетоне или этилацетоне, или лучше — нитратом мочевины в тех же р-рителях. Получены следующие нитроазулены: 1-нитроазулен; эфир 1-нитроазуленкарбоновой-5 к-ты, т. пл. 168°; 3-нитро-1,4-диметил-7-изопропилазулен, т. пл. 73—74°; 3-нитро-1,2-дибензазулен; эфир 3-нитро-1,2-бензазуленкарбоновой-6 к-ты, т. пл. 189°; эфир 3-нитро-1-метоксиазуленкарбоновой-5 к-ты, т. пл. 164—165°. Специфичность замещения азуленов при их нитровании значительно меньше, чем при других электрофильных р-циях; наряду с 1- и 3-нитроазуленами образуются другие моно- и динитроазулены; 1,2-диметил- и 1,2,3-триметилазулены также легко подвергаются нитрованию. Показано, что большинство эфиров азуленкарбоновых к-т обладают большей реакционной способностью и устойчивостью, чем сами азулены. Это объясняется позитивирующим влиянием COOR-группы на семичленный цикл, в результате которого происходит накопление электронов у C_1 и C_3 и тем самым облегчается электрофильное замещение в этих местах. С целью осуществления радикальных р-ций азуленов они были подвергнуты действию термически расщепленных I и V. Так, при взаимодействии гвайазулена и V получен эфир гвайазуленуксусной к-ты, который омылением и декарбоксилированием был превращен в метилгвайазулен. Найдено, что хлоранил в р-ре C_6H_6, циклогексана, ацетона или спирта является хорошим дегидрирующим средством для гидроазуленов и азаазуленов 1,2-диазаазулен и 1,2,3-триазаазулен (обладающие сходными УФ-спектрами) получены этим способом из соответствующих дигидропроизводных. В. Я.

3791. **О гидроксильных производных трополона, α-туяплицина и хинокитиола и попытке получить так называемые тропохиноны.** Н о д з о э, С э т о, И т о, С а т о, К а т о н о (On hydroxyl derivatives of tropolone, α-thujaplicin, and hinokitiol, and the attempted preparation of the so-called «tropoquinones». N o z o e T e t s u o, S e t o S h û i c h i, I t ô S h ô, S a t ô M a s a t s u n e, K a t ô n o T ô r u), (東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, ser. **1**, **37**, № 2, 191—210 (англ.)

Показано, что при окислении $K_2S_2O_8$ трополон (I), 3-бромтрополон (II), α-туяплицин (III) и хинокитиол (IV) образуют соответствующие 5-оксисоединения (V—VIII), а I, кроме того, дает 3-окситрополон (IX). Положение OH-группы в V—VIII установлено встречным синтезом путем диазотирования соответствующих 5-аминопроизводных (X—XIII); строение IX доказано превращением его с $SOCl_2$ в 3-хлортрополон (XIV) и перегруппировкой метилового эфира XIV в 2-хлорбензойную к-ту (XV). Исследовано окисление V MnO_2, $FeCl_3$, H_2O_2, $(CH_3CO)_4Pb$, Ag_2O и бензохиноном, а также окисление V и X $K_2Cr_2O_7$, и выяснено, что «тропохинон» при этом не образуется. В связи с этим следует считать ошибочными ф-лы «*о*-» и «*м*-изопропил-*n*-тропохинонов», предложенные ранее (Nozoe и др., Proc. Japan Acad., 1951, **27**, 10, 193) для продуктов диазотирования XII и XIII. К 12,2 *г* I и 16,8 *г* KOH в 188 *мл* воды при 16—20° прибавляют насыщ. р-р 27 *г* $K_2S_2O_8$, через ~12 час. экстрагируют C_6H_6 при pH 4 (*а*), нагревают при pH < 2 (100°, 1 час) и экстрагируют при pH 4—5 C_6H_6 (*б*) и этилацетатом (*в*). Из *а* выделяют 6,4% I и 14,5% IX, из *б* — еще 0,3 *г* IX, т. пл. 136—137° (из бзл.), Cu-соль, т. пл. > 320° (темнеет при 155°), хлоргидрат, т. пл. 135—137° (разл., при 82°); диметиловый эфир (с CH_2N_2), масло, пикрат, т. пл. 83—84°, стифнат, т. пл. 130—131°. Из *в* выделяют V, выход 30,4%, т. пл. 245° (разл.; из разб. сп.), Fe-соль, т. пл. > 360°, Cu-соль, т. пл. > 360° (темнеет при 305°), хлоргидрат, т. пл. 241—244° (разл.); диметиловый эфир (XVI) (с CH_2N_2), масло, пикрат, т. пл. 139—140° (из сп.), стифнат, т. пл. 202° (разл.; из сп.), пикролонат, т. пл. 204° (разл.; из сп.); дибромпроизводное (с Br_2 в CH_3COOH), т. пл. 188—189° (из CH_3OH). 0,2 *г* V с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (110—120°, 1 час) дают 0,1 *г* диацетата V, т. пл. 91—92° (из петр. эф.), который при нагревании с 2 н. KOH (100°, 20 мин.) дает V, а с водой (100°, 30 мин.) дает моноацетат V, т. пл. 110—111°, Cu-соль, т. пл. > 320° (темнеет при 250°); 0,1 *г* V в 2 *мл* 2 н. NaOH с 0,4 *г* C_6H_5COCl дают 0,1 *г* дибензоата V, т. пл. 177—178° (из сп.). Аналогично из 0,1 *г* IX получают 80 *мг* диацетата IX, т. пл. 86—87° (из циклогексана), или 60 *мг* дибензоата IX, т. пл. 118,5—119,5°. XVI (из 0,2 *г* V) нагревают с водой (100°, 1 час), при pH 8 отделяют нейтр. в-ва и C_6H_6 при pH 5 извлекают 5-метокситрополон (XVII), выход 30 *мг*, т. пл. 102,5—104° (из петр. эф.), Na-соль, т. пл. > 300°, Cu-соль, т. пл. > 310°, Fe-соль, т. пл. > 320°. XVII получают также из 0,5 *г* X в 30 *мл* CH_3OH и 2 *мл* конц. H_2SO_4 при

диазотировании (—10°) р-ром 0,5 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды с последующим нагреванием (100°, 30 мин.) или из 0,5 *г* **V** в 4,5 *мл* 2 н. $NaOH$ и 1,37 *г* $(CH_3)_2SO_4$. 5-Этоксиртополон получают аналогично из 0,5 *г* **X** в 30 *мл* C_2H_5OH, 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,5 *г* $NaNO_2$, выход 0,1 *г*, т. пл. 134—135° (из петр. эф.) или из 70 *мг* **V** в р-ре 60 *мг* $NaOH$ и 230 *мг* $(C_2H_5)_2SO_4$, выход 10 *мг*, 0,2 *г* **I** нагревают с 3 *мл* $SOCl_2$ (100°, 30 мин.), упаривают, растворяют в воде и извлекают C_6H_6; выход 2-хлортропона 10 *мг*, т. пл. 66—67° (из петр. эф.). Аналогично из 0,2 *г* **V** и 2 *мл* $SOCl_2$ (100°, 15 мин.) получают 0,19 *г* 5-хлортрополона, т. пл. 184—184,5° (из сп.), а из 0,2 *г* **IX** — 0,12 *г* **XIV**, т. пл. 102—103° (из CH_3OH), Cu-соль, т. пл. > 290°. 80 *мг* **XIV** метилируют CH_2N_2 в эфире и кипятят 12 час. с р-ром 0,1 *г* Na в 13 *мл* CH_3OH; выход **XV** 50 *мг*, т. пл. 139—140° (из воды). 40 *мг* Na-соли **XIV** и 60 *мг* *п*-тиокрезола в 1 *мл* пиридина (1 час при кипении) дают 3-*п*-толилмеркаптотрополон, т. пл. 175—176° (из CH_3OH). 5 *г* **II** в 42 *мл* 10%-ного KOH и 50 *мл* воды окисляют 8,1 *г* $K_2S_2O_8$ и обрабатывают как при получении **V**; выделяют 2,5 *г* **II** и получают **VI**, выход 46%, т. пл. 212—213° (разл.; из разб. CH_3OH), хлоргидрат, т. пл. 205—208°. **VI** получают также из 0,5 *г* **XI** в 15 *мл* конц. H_2SO_4 при диазотировании (—15°) 0,4 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды, нагревании (100°, 30 мин.) с 20 *мл* воды и экстракции этилацетатом при pH 5, выход 40%. При гидрировании 0,2 *г* **VI** в 20 *мл* CH_3OH с 0,08 *г* безводн. CH_3COONa и 0,1 *г* 5%-ного Pd/C получают 0,1 *г* **V**. 60 *мг* **VI** с CH_2N_2 в эфире дают две формы 3-бром-2,5-диметокситропона (**XVIII**), т. пл. 149° (из циклогексана), выход 30 *мг*, и т. пл. 124—125,5° (из циклогексана), выход 5 *мг*; **XVIII**, т. пл. 149°, образуется также при метилировании CH_2N_2 3-бром-5-метокситрополона (**XIX**). 50 *мг* **XVIII** нагревают (100°, 1 час) с 3 *мл* 5 н. HCl, экстрагируют C_6H_6 при pH 5 и возгоняют (110°/4 *мм*), выход **XIX** 20 *мг*, т. пл. 175° (из циклогексана). **XIX** получают также из 60 *мг* **XVII** в 1 *мл* $CHCl_3$ при бромировании 70 *мг* Br_2 в 1 *мл* $CHCl_3$ и разложении образующегося в-ва, т. пл. 171—174°, водой; выход **XIX** 20 *мг*. 1,5 *г* **III** в р-ре 2,1 *г* KOH окисляют 2,7 *г* K_2SO_8 как при синтезе **V**; из *а* выделяют 0,5 *г* **III**, т. кип. 98—100°/4 *мм*, из *в* (экстракция эфиром) получают **VII**, выход 0,5 *г*, т. пл. 155—157° (из CH_3OH), Cu-соль, т. пл. > 320°, монобензоат, т. пл. 72—73° (из циклогексана). 4,9 *г* **IV** и 5,6 *г* KOH в 56 *мл* воды аналогично окисляют 9,8 *г* $K_2S_2O_8$, C_6H_6 извлекают 0,2 *г* **IV**, т. кип. 120—121°/4 *мм*, Cu-соли, т. пл. 63—65° (из хлф.) и т. пл. 177—178° (из сп.), а из водн. р-ра выделяют при pH 4 1,3 *г* **VIII**, т. пл. 188—189° (из разб. сп.), Cu-соль, т. пл. > 320°, хлоргидрат, т. пл. 179—184°, дибензоат, т. пл. 188—188,5°. 0,27 *г* **V** в 4 *мл* 25%-ной H_2SO_4 окисляют (0°, 1 час) насыщ. р-ром 0,22 *г* $K_2Cr_2O_7$, через ~12 час. извлекают C_6H_6 30 *мг* в-ва, т. пл. 101—102° (из бзл.), а затем эфиром 30 *мг*, вероятно, пентадиен-1,4-он-3-дикарбоновой-1,5 к-ты, т. пл. 230° (из разб. сп.). 0,1 *г* **V** в 4 *мл* спирта с 0,2 *г* бензохинона при 100° дают 10 *мг* аддукта, т. пл. ~ 360°.

М. К.

3792. Щелочное раскрытие цикла 2,2-дифенилциклогептанона-1. Кокиль, Рузо, Лиль, Фильдинг, Лиль (Ouverture basique de la diphényl-2,2-cycloheptanone-1. Cauquil Germaine, m-lle, Rouzaud Jacques, Lyle Robert E., Fielding Herbert L., Lyle Gloria G.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 513—518 (франц.)

Раскрытие цикла 2,2-дифенилциклогептанона-1 (**I**) в процессе перегруппировки Бекмана приводит к образованию нитрила, омыление которого дает 6,6-дифенил-1-карбоксигексен-5 (**II**). Последний можно косвенным методом превратить в 6,6-дифенилэнантовую к-ту (**III**), которая оказалась идентичной с продуктом щел. плавления **I** (см. Cauquil G., Rouzaud J., C. r. Acad. sci., 1950, **231**, 699). Строение **III** доказано тремя способами: А) **II** окисляли надуксусной к-той в 6,6-дифенил-5,6-диоксиэнантовую к-ту (**IV**). Пинаколиновая перегруппировка **IV** дает 6,6-дифенил-5-кетоэнантовую к-ту (**V**), которую по Клеменсену превращали в **III**. Б) **III** через 7,7-дифенилгептанол-1 (**VI**) и 7,7-дифенил-1-бромгептан (**VII**) превращали в 1,1-дифенилгептан (**VIII**). В) Из этилового эфира **III** и C_6H_5MgBr получали 1,1,7,7-тетрафенилгептанол-1 (**IX**). Последний дегидратированием превращали в 1,1,7,7-тетрафенилгептен-6 (**X**), который окислением CrO_3 переводили в 5,5-дифенилкапроновую к-ту (**XI**). Осуществлен встречный синтез **XI** исходя из метилового эфира ω-бензоилвалериановой к-ты (**XII**) и C_6H_5MgBr с последующей дегидратацией, гидрированием и омылением. Щел. плавление **I** (10 *г*) проводили с 10 *г* $NaOH$ (или KOH) при 300—350°. **III** получен с выходом 80%, т. пл. 105° (из сп.), амид **III**, т. пл. 104—105° (из бзл.-петр. эф.). Из 5 *г* **VI** и 50 *мл* H_2SO_4 при т-ре от —10 до —15° (3 часа) получали **V**, т. пл. 67—68° (из циклогексана). **V** также получали из **IV** и BF_3. Смесь 1 *г* **V**, 0,5 *г* гидразингидрата (85%-ного) и 4,6 *мл* диэтиленгликоля нагревали 1,5 часа при 195° и еще 4 часа при 220° Подкислением выделяли **III**, выход 63%, т. пл. 104—104,5°. Восстановлением 4 *г* **III** $LiAlH_4$ (1,3 *г*) в р-ре эфира и обработкой продукта р-ции PBr_3 получали **VII**, выход 58%, т. кип. 204—209°/4 *мм*. Из 3,6 *г* **VII**, 2 *г* Mg, 3 *мл* C_2H_5J и 50 *мл* эфира получали **VIII**, выход 33%, т. пл. 6—9°, т. кип. 132—134°/1 *мм*, n_D^{27} 1,5466. Из 0,011 моля этилового эфира **III** (т. пл. 35—35,5°) и C_6H_5MgBr (из 0,036 моля C_6H_5Br) получали **IX**, который, не очищая, кипятили 4 часа с 50 *мл* лед. CH_3COOH и выделяли **X**, выход 3,88 *г* т. кип. 250—251°/0,6 *мм*. 0,005 моля **X** растворяли в 6,5 *мл* лед. CH_3COOH и приливали к р-ру 0,01 моля CrO_3 в 1 *мл* воды и 5 *мл* лед. CH_3COOH. Массу оставляли при 25° 2 часа, после чего разбавляли и извлекали эфиром. Из водн. вытяжки выделяли **XI**, выход 0,45 *г*, т. пл. 94°. Для синтеза **XI** 36,85 *г* **XII** растворяли в 300 *мл* сухого эфира, прибавляли по каплям р-р C_6H_5MgBr (из 26,37 *г* C_6H_5Br и 4,44 *г* Mg), массу оставляли на 12 час. и кипятили 2,5 часа. Затем массу разлагали 10%-ной HCl и извлекали эфиром. Эфирный р-р промывали 10%-ным водн. Na_2CO_3. Из эфирного и содового р-ров выделяли 35% **XI** обратно; метиловый эфир 5,5-дифенил-5-оксикапроновой к-ты (**XIII**), выход 40%, т. пл. 82—83°; 1,1,6,6-тетрафенилгександиол-1,6, выход 6%, т. пл. 212° и 2-бензоилциклопентанон-1, выход 1,77 *г*, т. пл. 40—44°. 12,76 *г* **XIII** при нагревании 3 часа в 50 *мл* лед. CH_3COOH дают 5,5-дифенил-1-карбметоксипентен-4 (**XIV**), выход 90%. Омыление **XIV** дает 5,5-дифенил-1-карбоксипентен-4 (**XV**). 0,82 *г* **XV** гидрировали (2 часа) H_2 над 1 *г* активного Ni при 50 *ат* и получали **XI**, т. пл. 94—95°. Тот же результат получается, если сначала гидрировать **XIV** и затем омылять образующийся метиловый эфир **XI**.

В. А.

3793. Конденсация хлорпроизводных, полученных фотохимическим хлорированием смеси газообразных алканов с бензолом. Алиев Ш. Б., Шихмамедбекова А. З., Мамедов Т. И., Смирнова В. Е., Изв. АН АзССР, 1955, № 2, 3—10

Смесь хлоридов, полученная фотохимич. хлорированием газообразных алканов (см. РЖХим, 1955, 34360), использовалась для конденсации с C_6H_6 по р-ции Фриделя— Крафтса в виде общей смеси и фракций с т. кип. до 110° и до 118°. Кол-во $AlCl_3$ 4—15% от веса исходных хлоридов, т-ра 65—85°, продолжительность р-ции 4—20 час. На основании сопоставления некоторых физ. констант (т. кип., n_D^{20}, d_4^{20}) отдельных фракций

продуктов р-ции с соответствующими константами чистых моноалкилзамещенных C_6H_6 и фенилированных алканов авторы полагают, что ими была получена смесь моноалкилзамещенных C_6H_6, состоящая из этилбензола, изопропилбензола и главным образом изобутилбензолов, а также смесь дифенилпроизводных пропана и бутана. С. С.

3794. **Характеристика алкилбензолов и подобных углеводородов, ацетилирование по Фриделю—Крафтсу и получение 2,4-динитрофенилгидразонов и семикарбазонов. Пайнс, Шоу** (Characterization of alkylbenzenes and related hydrocarbons, Friedel-Crafts acetylation and the preparation of 2,4-dinitrophenyl hydrazones and semicarbazones. Pines Herman, Shaw A. W.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 373—377 (англ.)

Для идентификации алкилбензолов и ароматич. углеводородов применена р-ция Перрье (Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд-во ин. лит., М., 1949, 210), заключающаяся в ацетилировании алкилированных C_6H_6 по Фриделю—Крафтсу, но в отсутствие непосредственного взаимодействия углеводорода со свободным $AlCl_3$, во избежание побочных изомеризаций и перегруппировок алкильных групп. Для этого необходимо придерживаться указанного порядка введения реагентов, при соблюдении которого сначала $AlCl_3$ образует комплексное соединение с CH_3COCl и лишь затем вступает в р-цию с углеводородом. Диалкилбензолы с третичной алкильной группой в пара-положении (напр., *п-трет*-бутилтолуол, *п-трет*-амилтолуол и *п-трет*-бутилэтилбензол) замещают ее частично или полностью на ацетильную группу; *п-трет*-алкилтолуол образует *п*-ацетилтолуол, *п-трет*-бутилэтилбензол дает смесь ацетилированных углеводородов. Ацетилированные 2-метил-2-фенил- и 2-метил-3-фенилбутаны образуют семикарбазоны (I) и 2,4-динитрофенилгидразоны (II) с одинаковыми т-рами плавления, а их смеси не дают депрессии т-ры плавления. Смешивают 1,4 *г* $AlCl_3$, 5 *мл* CS_2 и 0,8 *мл* CH_3COCl, спустя 5 мин. вводят р-р 2 *мл* углеводорода в 5 *мл* CS_2 и выдерживают при 20° до растворения $AlCl_3$ (10—15 мин.), после чего выливают на смесь льда и 5 *мл* конц. HCl, добавляют 5 *мл* CS_2, отделяют органич. слой и промывают 3 *мл* 10%-ной HCl, водой, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой до нейтр. р-ции на лакмус, сушат $CaCl_2$ и удаляют CS_2. Остаток растворяют в спирте и получают I и II (Shriner, Fuson, Identificafion of organic compounds, Нью-Йорк, 1948). Приведены ароматич. углеводороды и исправленные т-ры плавления II и I их ацетильных производных: этилбензол, 208—209, —; 1,2-диметилбензол, 254,5—256, —; 1,3-диметилбензол, 174,5—176, 192—194; 1,4-диметилбензол, 174—175, 168—170; изопропилбензол, 185—186 (неиспр.), 199—200 (неиспр.); *втор*-бутилбензол, 145—146, —; изобутилбензол, 206,5—209,5, —; *трет*-бутилбензол, 212,5—213,5, —; 1-метил-2-*н*-пропилбензол, 147—149, —; 1-метил-3-*н*-пропилбензол, 119—122, —; 1-метил-3-изопропилбензол, 131—132, —; 1-метил-4-изопропилбензол, —; 146—147,5; 1,2-диметил-3-этилбензол, 222—224, —; 1,2-диметил-4-этилбензол, 166—168, —; 1,3-диметил-2-этилбензол, 218—220, —; 1,3-диметил-4-этилбензол, 197—198, —; 1,4-диметил-2-этилбензол, 180—181, —; 3-метил-1-фенилбутан, 151,5—152 (неиспр.), 203—204 (неиспр.); 2-метил-2-фенилбутан, 179,5—181, 209; 2-метил-3-фенилбутан, 177—178, 201—203; 2,2-диметил-1-фенилпропан, 194—195 (неиспр.), 227—228 (неиспр.); 1-метил-2-*трет*-бутилбензол, 212—215, —; 1-метил-3-*трет*-бутилбензол образует два легко изомеризуемых в-ва с т. пл. 165—166 и 145—146°; 1-метил-4-*трет*-бутилбензол 260—262, —; 2-фенилгексан, 136—137 (неиспр.), 162—163 (неиспр.); 2-метил-2-фенилпентан, 162—163, —; 3-метил-3-фенилпентан, 176—177 (неиспр.), 191—192 (неиспр.); 3-метил-2-фенилпентан, 171—172, —; 3,3-диметил-1-фенилбутан, 198,5—199,5, 222—223,5; 3-*трет*-бутилэтилбензол, 166,5—167,5, 195—197; *п-трет*-амилтолуол, 145—147, 145—146; 1-метил-1-фенилциклопентан, 174—175 (неиспр.), —; бензилциклопентан, 168—169, (неиспр.), —; фенилциклогексан, 201—203 (неиспр.), —; *п*-толилциклогексан, 165,5 (неиспр.), —; 1-фенил-1-циклогексилэтан, 167—169 (неиспр.), —; 4-изопропилбифенил, 224—225 (неиспр.), —; 3-этилиндан, 150 (неиспр.), —. В. И.

3795. **Алкилирование дифенила спиртами в присутствии фосфорной кислоты. Ромадан И. А., Берзиня В. К.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 2, 282—286

С целью получения моноалкилзамещ. дифенилов с радикалом в пара-положении изучено алкилирование (А) дифенила (I) *н-*, *изо-* и *трет*-бутиловыми спиртами, а также *изо-* и *трет*-амиловыми спиртами в присутствии H_3PO_4 (на 1 моль I 3—3,5 моля спирта и до 4 молей H_3PO_4). Лучшие выходы при А амиловыми спиртами получаются при 120—130° и времени нагревания 20 час., а при А бутиловыми спиртами — при 85—100° и времени нагревания 10—20 час. Сделан вывод, что А I спиртами в присутствии H_3PO_4 происходит не эфирами H_3PO_4, устойчивыми при 90—115°, а ненасыщ. углеводородами, которые получаются при 120—125° отщеплением H_3PO_4 от эфиров, являющихся промежуточными продуктами. Для доказательства предложенного механизма А исследована р-ция между изоамиловым спиртом и H_3PO_4 при различных т-рах. При 90—115° получают эфир H_3PO_4, который превращают в Ва-соль; ненасыщ. углеводороды не образуются. При 120—125° происходит разделение реакционной смеси на ненасыщ. углеводороды и смесь димеров и тримеров изоамилена; эфир H_3PO_4 не обнаружен. При А изоспиртами получают алкилдифенилы с *трет*-радикалами, что указывает на изомеризацию. Получены следующие продукты А I спиртами (перечисляются: продукт А, т. кип. в° С, т. пл. в °С, т. заст. в °С, n_D^{20}, d_4^{20}): *п-трет*-амилдифенил из *изо*-$C_5H_{11}OH$, 300—305, —, —26, 1,5630, 0,9964; *п-трет*-амилдифенил из *трет*-$C_5H_{11}OH$, 300—305, —, —23, 1,5628, 0,9955; диамилдифенил, 312—316, —, —, 1,5709, 0,9993; *п-трет*-бутилдифенил из *трет*-C_4H_9OH, 280—285, 52, —, —, —; бутилдифенил из *н*-C_4H_9OH, 292—296, —; —43, 1,5710, 0,9973; дибутилдифенил из *н*-C_4H_9OH, 305—307, —, —30, 1,5700, 0,9977. А. С.

3796. **Реакции α-галоидкетонов с ароматическими соединениями. Часть 1. Реакции хлорацетона или 3-хлорбутанона с фенолом и его эфирами. Захир, Сингх, Бхушан, Бхаргова, Каккер, Рамачандран, Састри, Рао** (Reactions of α-halogeno-ketones with aromatic compounds. Part I. Reactions of chloroacetone and 3-chlorobutanone with phenol and its ethers. Zaheer S. Husain, Singh Baldev, Bhushan Bharat, Bhargava P. M., Kacker I. K., Ramachandran K., Sastri V. D. N., Rao N. Shanmukha), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3360—3362 (англ.)

Для получения соединений типа $CH_2Cl — C(CH_3)R_2$, обладающих инсектицидными свойствами ДДТ, изучена конденсация α-галоидкетонов с фенолом и его эфирами в присутствии конц. H_2SO_4 или безводн. $AlCl_3$. Р-ция фенола с хлорацетоном (I) в присутствии H_2SO_4 при т-ре от —10° до —5° дает хороший выход *транс*-4,4′-диокси-α-метилстильбена (II); при более высоких т-рах образуются вязкие продукты, содержащие S. Аналогично с I реагируют анизол и фенетол с образованием 4,4′-диметокси-(III) и 4,4′-диэтокси-α-метилстильбена (IV), получаемых также алкилированием дифенола (V). II, III и IV получены также в присутст-

вии $AlCl_3$ при 0° (с или без петр. эф.), но с меньшими выходами. Применение вместо **I** 3-хлорбутанона-2 (**VI**) и конденсация его при 0° с фенолом или анизолом приводит к образованию 2,3-ди-(*n*-оксифенил)-бутена-2 (**VII**) (в виде диацетилпроизводного) или диметилового эфира **VII**. Предположено, что сначала CO-группа кетона реагирует с пара-положением ароматич. соединения, затем происходит перегруппировка одного из ароматич. ядер к смежному C-атому и дегидрогалоидирование образовавшегося соединения. 0,3 моля конц. H_2SO_4 приливают (1 час) к смеси 0,6 моля фенола и 0,3 моля **I** при —10° и размешивают 2—3 часа, полученную пасту выливают на лед с водой, осадок промывают водой, кристаллизацией из водн. спирта и промывкой петр. эфиром выделяют **II**, выход 66,4%, т. пл. 182—183° (из сп. и бзл.); в присутствии $AlCl_3$ выход **II** 26,6%; диацетат **II**, т пл. 123—124° (из сп.); дипропионат **II**, т. пл. 107—108° (из сп.). Из 2,13 *г* **V**, 8,52 *г* CH_3J, 2,76 *г* безводн. K_2CO_3 и 3,48 *г* ацетона (кипячение 3—4 часа) получают 2,2 *г* диметилового эфира **II**, т. пл. 124° (из сп.); аналогично получают диэтиловый эфир **II**, т. пл. 105—106°; ди-*н*-пропиловый эфир **II**, т. пл. 107—108°; диаллиловый эфир **II**, т. пл. 94—95° (из ацетона). 0,1 моля конц. H_2SO_4 приливают (0,5 часа) к смеси 0,15 моля анизола и 0,075 моля **I**, размешивают 4—5 час., прибавляют воды, отделяют жидкость и экстрагируют эфиром, вытяжку промывают водой и отгоняют эфир, полученную вязкую жидкость кипятят в спирте и частичной отгонкой р-рителя выделяют **III**, выход 77,5%, т. пл. 124° (из сп.); в присутствии $AlCl_3$ выход **III** 27,9%. Аналогично из фенетола, **I** и H_2SO_4 получают **IV**, выход 59,4%, т. пл. 105—106°; в присутствии $AlCl_3$ выход **IV** 18,5%. 0,15 моля конц. H_2SO_4 прибавляют (0,5 часа) к смеси 0,1 моля фенола и 0,05 моля **VI**, размешивают 2—3 часа, выливают на лед с водой, смолообразный продукт обрабатывают эфиром, из эфир. р-ра удаляют р-ритель, после этого паром отгоняют следы фенола, вновь извлекают эфиром, удаляют эфир и остаток ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COONa. Полученное масло извлекают эфиром и перегонкой в вакууме из фракции при 200—210°/2 *мм* выделяют кристаллы, промывают эфиром + петр. эфир и получают 2,3-ди-(*n*-ацетоксифенил)-бутен-2 (**VIII**), выход 8%, т. пл. 123—124° (из сп.); **VIII** получают также в присутствии $AlCl_3$. 0,15 моля конц. H_2SO_4 прибавляют (1 час) к смеси 0,1 моля анизола и 0,05 моля **VI**, размешивают 4 часа, выливают на лед и извлечением эфиром и перегонкой из фракции 190—200°/2 *мм* выделяют 2,3-ди-(*n*-метоксифенил)-бутен-2 (**IX**), выход 59%, т. пл. 129—130° (из петр. эф.); в присутствии $AlCl_3$ выход **IX** 41%. Прибавлением к 2 *г* **IX** в 30 *мл* эфира реактива Гриньяра из 2 *г* Mg и 12 *г* CH_3J (170°, 40 мин.) получают **VII**, т. пл. 194—195°. Е. К.

3797. Опыты с конифериловым спиртом. Фрейденберг, Ахтцен (Versuche mit Coniferylalkohol. Freudenberg Karl, Achtzehn Günther), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 10—16 (нем.)

Кониферилметиловый эфир (I), описанный ранее (Freudenberg K., Bittner F., Chem. Ber., 1952, **85**, 86), получают в кристаллич. состоянии двумя способами: а) взаимодействием 10 *г* *n*-толуолсульфокониферилового эфира бензойной к-ты (т. пл. 66°) (Freudenberg K., Bittner F., Chem. Ber., 1950, **83**, 600) в 50 *мл* абс. CH_3OH с р-ром 0,45 *г* Na в 25 *мл* CH_3OH (0°, 6 час., N_2) получают неочищ. *n*-толуолсульфокониферилoвый спирт (II), выход 94%; 5 *г* метилового эфира **II** (Chem. Ber., 1952, **85**, 86) в 60 *мл* абс. CH_3OH обрабатывают 2,2 *г* KOH в 30 *мл* абс. CH_3OH (35°, 20 час., N_2) и после обработки и перегонки при остаточном давл. 0,001 *мм* и 105° (в бане) получают **I**, выход 41%, т. пл. 52°; б) к смеси р-ров 9 *г* кониферилового спирта (III) в 70 *мл* ацетона и 4,5 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды прибавляют при 0° 9,6 *г* 2,4-динитрофторбензола в 30 *мл* ацетона и получают 2,4-динитрофениловый эфир **III** (**IV**), выход 16,7 *г*, т. пл. 146—146,5° (из CH_3OH), ацетат, т. пл. 119° (из водн. CH_3COOH или после возгонки в вакууме); 11,5 *г* **IV**, 6,25 *мл* CH_3J, 6,2 *г* Ag_2O, 10 *г* безводн. гипса и 800 *мл* абс. CH_3OH взбалтывают 96 час., выход метилового эфира **IV** (**V**) 89%, т. пл. 94°; кипячением 3,6 *г* **V** и 1,2 *г* гексаметилендиамина в 150 *мл* абс. спирта (N_2) и последующей обработкой получают 1,5 *г* **I**, т. пл. 50—52°. Показано, что в результате полимеризации **I** под влиянием к-т образуется полимер с меньшим содержанием CH_3O-групп по сравнению с **I**; степень полимеризации 4—5. Взбалтыванием смеси 9 *г* **III**, 100 *мл* безводн. ацетона, 11 *г* иодистого бензоила и 17 *г* безводн. K_2CO_3 (20°, 96 час. и 40°, 2 часа) получают кониферилбензиловый эфир (**VI**), выход 91%, т. пл. 89°; ацетат, т. пл. 50,5° (из лед. CH_3COOH и перегонка в высоком вакууме). 8,1 *г* **VI** в 50 *мл* $CHCl_3$ и 6 *мл* пиридина при 0° обрабатывают 3,93 *мл* хлористого бензоила и получают эфир **VI** и бензойной к-ты (**VII** — эфир), выход 97%, т. пл. 96°. 9,16 *г* сухой C_6H_5COOAg, 5,07 *г* иода и 60 *мл* абс. C_6H_6 взбалтывают 25 мин., прибавляют 7,49 *г* **VII** в 70 *мл* абс. C_6H_6, нагревают на водяной бане 20 час. и получают полный эфир бензойной к-ты и α-(3-метокси-4-бензилоксифенил)-глицерина (**VIII** — эфир), выход 31,5%, т. пл. 140,5°. Взаимодействием 3 *г* **VIII** с 2 *г* NaOH в 300 *мл* абс. CH_3OH получают α-(3-метокси-4-бензилоксифенил)-глицерин (**IX**), выход 69%, т. пл. 101° (из бзл. или ксилола). 0,912 *г* **IX** гидрируют в присутствии 0,5 *г* 10%-ного $Pd/BaSO_4$ в 100 *мл* абс. CH_3OH и получают α-гваяцилглицерин, выход 94%. Изучена скорость р-ции *о*-нитрофталевого ангидрида со спиртами и фенолами; вопреки литературным данным найдено, что различие в скорости р-ции недостаточно для аналитич. различения первичных спиртов и других гидроксильных соединений. Описан способ криоскопич. микроопределения мол. веса в циклогексаноле. А. Т.

3798. Реакция бензотрихлорида с *n*-крезолом, катализируемая хлористым алюминием. Ньюман, Пинкус (The aluminum chloride-catalyzed reaction of benzotrichloride with *p*-cresol. Newman Melvin S., Pinkus A. G.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 6, 985—991 (англ.)

В продолжение исследования р-ции Цинке и Зуля (см. реф. 3787) изучено взаимодействие *n*-крезола (I) с $C_6H_5CCl_3$ в присутствии $AlCl_3$; в результате выделены 2-окси-5-метилбензофенон (II), 6,12-дифенил-2,8-диметил-6,12-эпокси-6Н,12Н-дибензо-[b, f] [1,5]-диоксоцин (III) и полимер темного цвета; не наблюдается образования замещ. циклогексадиенона. Р-ция идет аналогично образованию 4-метил-4-трихлорметил-2,5-циклогексадиенона из I и CCl_4, но благодаря пространственным затруднениям конденсации *n*-$CH_3C_6H_4OAlCl_2$ с $C_6H_5CCl_3$ идет в орто-положение к $OAlCl_2$-группе с образованием α, α-дихлор-2-окси-5-метилдифенилметана (IV), в виде соответствующей дихлоралюминиевой соли; при гидролизе **IV** образуется **II**. **III** получается из **IV** аналогично образованию дисалицилового альдегида (Adams и др., J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 1126) р-цией оксигруппы одной молекулы **IV** с CCl_2-группой второй молекулы, гидролизом третичного CCl_2-атома и замыканием двух циклов с выделением 2HCl. Строение **III** установлено на основании ИК-спектра (отсутствие OH и CO-групп), качеств. р-ций и превращения **III** в **II** при растворении в конц. H_2SO_4 и выливании в воду, выход 91%. Р-цией фенола с $C_6H_5CCl_3$ в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ получен только *n*-оксибензофенон, выход 90,2%, т. пл. 133,5—134,5° (из петр. эф.). К р-ру *n*-$CH_3C_6H_4OAlCl_2$, приготовленному из 0,05 моля **I**

и 0,0625 моля $AlCl_3$ в 20 *мл* CS_2, прибавляют по каплям 0,05 моля $C_6H_5CCl_3$ при 0°, размешивают 2 часа, разлагают водой и извлекают смесью C_6H_6 и эфира. Из органич. слоя отгонкой большей части р-рителя и прибавлением петр. эфира выделяют III, выход 29,4%, т. пл. 236,5—236,7° (из водн. диоксана); из фильтрата перегонкой выделяют II, выход 40,4%, т. кип. 119—122°/1—2 *мм*, т. пл. 83,6—84,0° (из петр. эф.). Н. В.

3799. 2,6-Дибензоил-*п*-крезол. Ньюман, Пинкус (2,6-dibenzoyl-*p*-cresol. Newman Melvin S., Pinkus A. G.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 6, 992—995 (англ.)

При действии CH_3OH на комплекс, образующийся при взаимодействии *п*-крезола с $C_6H_5CCl_3$ в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ (ср. реф. 3798), наряду с 2-окси-5-метилбензофеноном (I), выход 78%, выделен 2,6-дибензоил-4-метилфенол (II), выход 4,2%, т. пл. 166,4—166,6° (из сп.). C_6H_5CO-группы в 2,6-положении влияют на кислотные свойства фенолов слабее, чем *трет*-алкил и сильнее чем *втор*-алкилы: II слабо растворим в водн. NaOH и образует растворимую в C_6H_6 Na-соль при встряхивании с металлич. Na в C_6H_6 при 20° 2 часа. При обработке Na-соли II CH_3COCl в C_6H_6 получено ацетилпроизводное II, выход 99,7%, т. пл. 119,4—120,0° (из петр. эф.). II и 2,6 *бис*-(3′,4′-дихлорбензоил)-4-метилфенол (III) синтезированы также конденсаций I с $C_6H_5CCl_3$ или 2-(3′,4′-дихлорбензоил)-4-метилфенола (IV) с 3,4-дихлорбензотрихлоридом (V) в присутствии $AlCl_3$. К суспензии 0,023 моля $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ (в CS_2 р-ция не идет) прибавляют 0,01 моля I и через 15 мин. 0,10 моля $C_6H_5CCl_3$, нагревают при 70° 2 часа, разлагают льдом и отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_5CCl_3$, из остатка выделяют II, выход 59%, т. пл. 166,0—166,5° (из сп.-бзл.). Аналогично из 0,02 моля $AlCl_3$ в 20 *мл* CS_2, 0,009 моля IV и 0,009 моля V (2 часа при 35°, р-ритель отгоняют в вакууме, обрабатывают водой и извлекают смесью C_6H_6 и эфира) получают III, выход 92,8%, т. пл. 172,5—174,0° (из бзл.-петр. эф.). Н. В.

3800. Некоторые оксиалкильные простые эфиры *о*-толилокси- и *п*-хлорфеноксипропандиола-2,3. Петров, Стивенсон (Some hydroxyalkyl ethers of *o*-toloxy- and *p*-chlorophenoxypropane-2,3-diol. Petrow V., Stephenson O.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 3, 198—203 (англ.)

Для исследования физиологич. и фунгицидных свойств соединений типа $ROCH_2CHOHCH_2O(CH_2)_n$-CHROH, $ROCH_2CHOHCH_2OCH_2CHOHCH_2OH$ и $ROCH_2CHOHCH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (R-*о*-толил или *п*-хлорфенил) последние были получены конденсацией глицидных эфиров *о*-крезола и *п*-хлорфенола с гликолями. Оптимальные условия этой р-ции изучены на примере конденсации эпихлоргидрина (I) с этиленгликолем (II), приводящей к 6-хлор-3-оксагександиолу-1,5 (III). Взаимодействием 1 моля I и 3 моля II при 105—140° (1,5 часа) и при 140—155° (2,5 часа) получают III, выход 68,6—70%, т. кип. 110°/0,4 *мм*. Аналогичным путем из I и пропиленгликоля (IV), диэтиленгликоля (V) и глицерина (VI) получают 1-хлор-4-оксагептандион-2,6, выход 67%, т. кип. 95°/0,2 *мм*, 120°/0,6 *мм*, 9-хлор-3,6-диоксанонандиол-1,8, т. кип. 126—130°/0,4 *мм*, и 1-хлор-4-оксагептантриол-2,6,7, выход 48,6%, т. кип. 170°/0,3 *мм*. Взаимодействием в тех же условиях *о*-толилглицидного эфира (VII) с II, IV, V и VI получены соответственно 6-*о*-толилокси-3-оксагександиол-1,5, выход 72%, т. кип. 146°/0,2 *мм*, 1-*о*-толилокси-4-оксагептандиол-2,6, выход 82,5%, т. кип. 150°/0,3 *мм*, 9-*о*-толилокси-3,6 диоксанонандиол-1,8, выход 80%, т. кип. 170°/0,4 *мм*, 1-*о*-толилокси-4-оксагептантрион-2,6,7, выход 60%, т. кип. 200°/0,5 *мм*, 6-*п*-хлорфенокси-3-оксагександиол-1,5, выход 83%, т. кип. 160°/0,3 *мм*, т. пл. 75—77° (из этилацетата-петр. эф.), получают р-цией *п*-хлорфенилглицидного эфира (VII) с II, а также кипячением р-ра 5,6-эпокси-3-оксагексанола-1 и *п*-хлорфенола (VIII) в присутствии триэтиламина, выход 81%, или нагреванием эквимолекулярных кол-в III и VIII в водн. р-ре KOH. 1-*п*-Хлорфенокси-4-оксагептандиол-2,7 получают р-цией VII с триметиленгликолем, выход 51%, т. кип. 172°/0,3 *мм*. Конденсацией 1 моля 4-хлор-3,5-ксиленола-1 и 1,5 моля I в водн. р-ре 1,2 моля щелочи получают 4-хлор-3,5-ксилилглицидный эфир (IX), т. кип. 110°/0,2 *мм*, т. пл. 47—48° (из петр. эф.), взаимодействием которого с II получают 6-(4-хлор-3,5-диметилфенокси)-3-оксагександиол-1,5, выход 90%, т. кип. 166°/0,1 *мм*, т. пл. 62° (из петр. эф.); 1-(4-хлор-3,5-диметилфенокси)-4-оксагептандиол-2,6 получают из IX и IV, выход 60%, т. кип. 178—182°/0,3 *мм*. Взаимодействием III, 2-нафтолглицидного эфира в присутствии триэтиламина получают 5,6-эпокси-3-оксагексанол-1 (X), т. кип. 66°/0,1 *мм*. Р-цией 16,5 *г* X с 11,9 *г* пиперидина получают 6-пиперидино-3-оксагександиол-1,5, выход 24 *г*, т. кип. 154°/1 *мм*. Получены 1-*о*-толилокси-4-оксагептандиол-2,7, выход 68%, т. кип. 152—154°/0,4 *мм*, 6-фенокси-3-оксагександиол-1,5, выход 70°, т. кип. 140°/0,4 *мм*, 1-(4-хлор-3,5-диметилфенокси)-4-оксагептандиол-2,7, т. кип. 180—184°/0,3 *мм*, 1-*п*-хлорфенокси-4-оксагептандиол-2,6, т. кип. 164°/0,3 *мм*. Полученные в-ва не обладают высокой физиологич. и фунгицидной активностью. С. С.

3801. Синтез β-метилкоричного альдегида. Ройалс, Кавингтон (Synthesis of β-methylcinnamaldehyde. Royals E. Earl, Covington E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1697—1698 (англ.)

На основании сходства мол. веса и строения β-метилкоричного альдегида (I) и цитраля (II) предположено, что I, возможно, должен обладать запахом лимона. Для проверки этого I синтезирован восстановлением этилового эфира β-метилкоричной к-ты (III) $LiAlH_4$ до β-метилкоричного спирта (IV), с последующим окислением IV MnO_2. Запах I подобен запаху коричного альдегида и отличен от запаха II. Р-р 0,1 моля III в 50 *мл* эфира прибавляют по каплям к р-ру 0,2 моля $LiAlH_4$ в 400 *мл* эфира при —10°, перемешивают 2 часа и оставляют на 12 час. при 20°, реакционную смесь разлагают, из эфирного слоя выделяют IV, выход 72,4%, т. кип. 127—128,5°/6 *мм*, n_D^{25} 1,5654. Р-р 5 *г* IV в 250 *мл* CCl_4 и 50 *г* активированного MnO_2 перемешивают 2 часа при т-ре от 33 до 20°, выделяют I, выход 34%, т. кип. 117—119°/6 *мм*, n_D^{23} 1,5876; семикарбазон, т. пл. 201—202°. Т. К.

3802. О *цис*-, *транс*-изомерных 4-фенилбутен-3-оне-2 и 3-фенилпропен-2-але-1. Гамбони, Тёнс, Шинц (Über die *cis*, *trans*-isomeren 4-phenyl-buten-(3)-one-(2) und 3-phenyl-propen-(2)-ale-(1). Gamboni G., Theus V., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 255—263 (нем.)

Цис-4-фенилбутен-3-он-2 (I) и *цис*-3-фенилпропен-2-аль-1 (II) впервые выделены в чистом виде и сравнены с соответствующими *транс*-соединениями. *цис*-Формы очень чувствительны к к-там, кипят на 12—15° ниже, чем *транс*-формы. I устойчив к щелочам. I, II, *транс*-4-фенилбутен-3-он-2 (III) и *транс*-3-фенилпропен-2-аль-1 (IV) охарактеризованы получением из них семикарбазонов, фенилсемикарбазонов, а также ИК-спектрами. III получен конденсацией бензальдегида с ацетоном и очищен через семикарбазон: т. кип. 129°/11 *мм*, 83°/0,2 *мм*, т. пл. 41—42°, УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 288 *мμ*, lg ε 4,34 и 222 *мμ*, lg ε 4,02, семикарбазон, т. пл. 184° (из хлф.-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 308 *мμ*, lg ε 4,55 и 230 *мμ*, lg ε 4,15, фенилсемикарбазон, т. пл. 193° (из хлф.-CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224° (из хлф.-сп.).

Получение I: $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ (V) в эфир. р-ре (из 7,8 *г* Mg, 38,5 *г* C_2H_5Br и 30,6 *г* $C_6H_5C{\equiv}CH$ в 50 *мл* эфира) прибавляли к 45 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 100 *мл* эфира при —60°, перемешивали при этой т-ре еще 2,5 часа, оставляли на 12 час., выделяли 4-фенилбутин-3-он-2 (**VI**), выход 32%, т. кип. 109—112°/17 *мм*. При замене **V** на $C_3H_5C{\equiv}CNa$ [5 *г* Na, 22,5 *г* $C_6H_5C{\equiv}CH$, 23 *г* $(CH_3CO)_2O$, т-ра —15°], выход **IV** составляет 52%. **VI**, очищ. через семикарбазон, т. пл. 116—117,5°, имел т. кип. 78—79°/0,2 *мм*, т. пл. 4—4,5°, n_D^{20} 1,5764, d_4^{20} 1,0215, фенилсемикарбазон, т. пл. 198—199° (из сп.-воды), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190° (из сп.). Гидрированием 2,76 *г* **VI** в гексане над 1,1 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$ получен **I**, выход 2,2 *г*, т. кип. 67—68°/0,2 *мм*, т. пл. от —21,5 до —20,5°, n_D^{20} 1,5649, d_4^{20} 1,0152, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 280 *мμ*, lg ε 4,00 и 220 *мμ*, lg ε 4,01, семикарбазон, т. пл. 177,5° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 282 *мμ*, lg ε 4,30 и 224 *мμ*, lg ε 4,05. **I** с 2,4-динитрофенилгидразином (солянокислый р-р в CH_3OH) превращается в 2,4-динитрофенилгидразон **III**, а с фенилсемикарбазидом образует фенилсемикарбазид-фенилсемикарбазон, т. пл. 193° (из CH_3OH-воды). **IV**, полученный перегонкой продажного коричного альдегида, имел т. кип. 80°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,6195, d_4^{20} 1,0500, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 287 *мμ*, lg ε 4,35 и 220 *мμ*, lg ε 4,06, семикарбазон, т. пл. 210° (разл., из хлф.-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 306 *мμ*, lg ε 4,63 и 232 *мμ*, lg ε 4,04, фенилсемикарбазон, т. пл. 177° (из хлф.-CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250° (разл., из CH_3COOH). Гидрированием 2,51 *г* фенилпропилового альдегида (**VII**), т. кип. 65°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,6057, d_4^{20} 1,0622, фенилсемикарбазон, т. пл. 186° (из хлф.-CH_3OH) над 9 *г* 7,8%-ного $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH, с последующей перегонкой в атмосфере N_2, получен **II**, т. кип. 67—69°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5937, d_4^{20} 1,0436, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 284 *мμ*, lg ε 4,10 и 220 *мμ*, lg ε 3,93, семикарбазон, т. пл. 196° (из хлф.-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 294 *мμ*, lg ε 4,41 и 228 *мμ*, lg ε 4,03, фенилсемикарбазон, т. пл. 187° (из хлф.-CH_3OH). **II** с 2,4-динитрофенилгидразином (солянокислый р-р в CH_3OH) превращается в 2,4-динитрофенилгидразон **IV**. Приведены кривые ИК-спектов **I**, **II**, **III**, **IV**, **VI** и **VII**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 745. А. Ф.

3803. Аномальное окисление 1-(*n*-анизил)-1-фенилэтилена перекисью муравьиной и бензойной кислот. Кертин, Брэдли (Anomalous oxidations of 1-*p*-anisyl-1-phenylethylene with performic and perbenzoic acid. Curtin David Y., Bradley Arthur), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5777—5779 (англ.)

Реакция 1-(*n*-анизил)-1-фенилэтилена (**I**) с H_2O_2 в HCOOH не дает ожидаемого мономуравьиного эфира (МЭ) 1-(*n*-анизил)-1-фенилэтандиола; при этом получены *n*-оксианизол (**II**) и ацетофенон (**III**); из 1-(*n*-хлорфенил)-1-фенилэтилена (**IV**) в аналогичных условиях получен МЭ 1-(*n*-хлорфенил)-1-фенилэтандиола (**V**). Предположено, что р-ция идет через присоединение H_2O_2 или HCOOOH к двойной связи олефина с последующей перегруппировкой: $CH_3OC_6H_4(C_6H_5)C = CH_2 \rightarrow CH_3OC_6H_4(C_6H_5)C(CH_3)OOR$ (где R = CHO или H) $\rightarrow C_6H_5(CH_3)\overset{+}{C} - OC_6H_4OCH_3 \rightarrow$ **II** + **III**. Р-цией **I** с C_6H_5COOOH (**VI**) получен при —10° 1-(*n*-анизил)-1-фенилацетальдегид $(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)CHCHO$ (**VII**), при более высоких т-рах образуется 1-окси-1-(*n*-анизил)-1-фенилацетальдегид $(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)C(OH)CHO$ (**VIII**). Строение **VIII** подтверждено восстановлением $LiAlH_4$ до 1-(*n*-анизил)-1-фенил-1,2-этандиола (**IX**). Щел. гидролизом **VIII** получен 4-метоксибензоин $(CH_3OC_6H_4)C(=O) - CH(OH)(C_6H_5)$ (**X**). Р-цией *n*-метоксиацетофенона с C_6H_5MgBr и последующей обработкой полученного карбинола 5-кратным объемом теплой 15%-ной H_2SO_4 получают **I**, выход 80%, т. пл. 74—75° (из эф. + лигр., 4 : 1), аналогично р-цией C_6H_5MgBr с *n*-хлорацетофеноном и перегонкой получают **IV**, выход 83%, т. кип. 165°/15 *мм*, n_D^{28} 1,6115. К 0,049 моля **I** в 100 *мл* 90%-ной HCOOH добавляют при размешивании 9 *мл* 30%-ной H_2O_2 в течение 1 часа при 40°; спустя 1 час остаток H_2O_2 разлагают 3 *г* $NaHSO_3$ и отгоняют HCOOH и воду при 15 *мм*; из остатка 5%-ным р-ром Na_2CO_3 извлекают **II**, выход 16%, т. пл. 53—55°; перегонкой нейтр. части при 75°/ *мм* получен **III**, выход 55%. Аналогично из 0,14 моля **IV** получено 0,045 моля **V**, т. пл. 85° (из хлф. + петр. эф.). Гидролизом **V** 1 н. NaOH при кипячении 10 мин. получен 1-(*n*-хлорфенил)-1-фенилэтандиол, выход 60%, т. пл. 89—90° (из бзл. + петр. эф.). К 0,17 моля **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ при —10° быстро добавляют р-р 0,19 моля **VI** в $CHCl_3$; после добавления 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и отгонки р-рителя в вакууме энергично встряхивают 20 мин. с 45 *г* $Na_2S_2O_5$ в 75 *мл* воды; через 24 часа разлагают бисульфитное соединение (БС) теплым р-ром Na_2CO_3 и перегонкой при 189—190°/10 *мм* выделяют **VII**, выход 40%, n_D^{25} 1,5886; при аналогичной р-ции, но при 0—5°, выделяют **VIII**, выход 50%, т. пл. 73—74°; **X**, выход 20%, т. кип. 215—225°/12 *мм*, т. пл. 106—107° (из бзл.). Из бензольного р-ра после отделения от р-ра БС выделен бензойный эфир **IX** (**XI**), выход 5%, т. пл. 142° (из хлф. + петр. эф.); гидролизом **XI** 1 н. KOH получен **IX**, т. пл. 104—105° (из бзл. + петр. эф.). 2 *г* **VII** оставляют стоять 12 час. с 1,6 *г* **VI** в 30 *мл* $CHCl_3$; хроматографированием на Al_2O_3 выделено 0,7 *г* **VII** и 0,59 *г* *n*-метоксибензгидрола, выход 23%, т. пл. 68° (из бзл. + петр. эф.). В. И.

3804. Окислительная конденсация *n*-цимола, изопропилбензола и хлоризопропилбензола. Пайнс, Светинскас, Ипатьев (Oxidative condensation of *p*-cymene, isopropylbenzene and chloroisopropylbenzene. Pines Herman, Kvetinskas Bruno, Jpatieff V. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 343—346 (англ.)

Пропусканием воздуха (18 час., 12 *л* в час) через кипящие *n*-цимол (**I**) (n_D^{20} 1,4902, 600 *г*), изопропилбензол (**II**) (т. кип. 151°, n_D^{20} 1,4912, 600 *г*) и смесь *о*-, *м*- и *n*-хлоризопропилбензолов (**III**) (т. кип. 185—189°, n_D^{20} 1,5147—1,5157, 180 *г*), синтезированную описанным методом (Meyer H. и др., Monatsh. Chem., 1929. 53—54, 721), получены: из **I** — 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутан (**IV**), т. пл. 156°, *n*-метилацетофенон (**V**), диметил-*n*-толилкарбинол (**VI**), синтезированный также из *n*-метил-α-метилстирола (Jpatieff V. N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2123), и небольшое кол-во 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентана (**VII**), *n*-изопропилбензойной к-ты (**VIII**), *n*-изопропенилтолуола (**IX**), CH_3OH, воды, CH_4 (2—5%), C_2H_4 и CO_2 (по 0,1—1,3%); из **II** — 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан (**X**), т. пл. 115—116°, ацетофенон (**XI**), диметилфенилкарбинол (**XII**); из **III** — дихлоризопропилбензол (**XIII**), т. пл. 166—167°, хлорацетофенон и хлорфенилдиметилкарбинол. Изучено влияние т-ры, контактных в-в и добавок [стекло (А) в виде колец длиной 6,35—9,53 *мм*, 400 *г*, А + 20 *г* K_2CO_3 (Б), А + 12 *г* C_6H_5COOH (В), Al в виде стружки такой же длины, как стекло, 400 *г* (Г), Г + 20 *г* K_2CO_3 (Д) и А, ингибированное 3,1 *г* 2.4-диметил-6-*трет*-бутилфенола (Е)]. Установлено, что выход смеси продуктов р-ции мало изменяется для различных добавок: из **I** (выход в %), при 140°—17,4 (А), 13,1 (Г); при 171°—15,4 (А), 15,2 (Б), 13,7 (В), 13,1 (Г), 17,0 (Д), 8,1 (Е); из **II** при 148°—10,4 (А), 10,2 (В); при 149°—13,7 (Б), 10,8 (Г). Выход **IV** (в %) повышается, а смеси **V** и **VI** снижается с повышением

т-ры и при 140° равен соответственно 3,2 и 79,0 (А), 12,1 и 56,7 (Г); а при 171°—22,9 и 48,0 (А), 17,9 и 60,4 (Б), 13,7 и 47,1 (В), 26,9 и 27,8 (Г), 32,5 и 35 (Д), 7,5 и 51,7 (Е). Превращением II при 148° X и смесь XI с XII получены с выходом соответственно 9,1 и 82,6 (А), 26,9 и 60,9 (В); при 149°—10,8 и 84,1 (Б), 22,4 и 67,9 (Г). Установлено, что введение Mg, Fe, Cu, Zn, Ni, Ag и Al-бронзы повышает (по сравнению с А) и уменьшает (по сравнению с Г) выход IV и способствует (Cd, Ag) образованию в-в с более высокой, чем димеры, т-рой кипения. В присутствии 85%-ной H_3PO_4, кислого амилового эфира H_3PO_4 и суперфильтроля р-ция не идет. O_2 не имеет преимуществ перед воздухом. Предложен радикальный механизм превращения I, II, и III, согласно которому IV—VII возникают по схеме:

$$R\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}-OOH \rightarrow R\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}-O\cdot \xrightarrow{I} R\dot{C}\langle \xrightarrow{IX} R\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2-\dot{C}\langle-R \rightarrow VII$$

(от $RC-O\cdot$: ↓ V, ↘ VI; от $R\dot{C}\langle$: ↓ IV)

($R = п\text{-}CH_3C_6H_4$)

Из 4-метил-2,4-ди-*п*-толилпентанола-2, полученного описанным ранее способом (см. ссылку выше), кипячением с $(COOH)_2$ в толуоле и гидрированием соответствующего олефина (т. кип. 127—128° / 0,3 *мм*, n_D^{20} 1,5605) при 80°, 100 *ат* над $Cu + Cr_2O_3$, синтезирован VII, т. кип. 132° / 0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5420. С. К.

3805. О строении продуктов конденсации ацетальдегида с пентаноном-2 и бутаноном-2. Хейльман, Годмари, Арно (Sur la structure des produits de condensation de l'éthanal avec la pentanone-2 et la butanone-2. Heilmann René, Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1542—1544 (франц.)

Точной разгонкой продуктов дегидратации спиртов, полученных при конденсации ацетальдегида (I) с пентаноном-2 (II) и бутаноном-2 (III), показано, что наряду с нормальными продуктами р-ции 3-этилпентен-3-оном-2 (для II) и 3-метилпентен-3-оном-2 (для III) образуются соответственно гептен-2-он-4 (IV), выход 40%, и гексен-4-он-3, выход 15% (V). Следовательно, I частично реагирует с метильной группой, находящейся у карбонильной группы II и III. Константы VI, выделенного точной разгонкой: т. кип. 80,2° / 51 *мм*; n_D^{20} 1,4430, $\lambda_{макс}$ 222 и 315 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 14300 и 41; динитрофенилгидразон, т. пл. 144°; семикарбазон, т. пл. 159°; ИК-спектр 967 $см^{-1}$ (характерен для $RCH = CHR'$). Гидрированием IV в CH_3COOH над Pt (из PtO_2) получают дипропилкетон. Константы V, выделенного точной разгонкой: т. пл. 76,2° / 85 *мм*, n_D^{20} 1,4408, $\lambda_{макс}$ 222 и 312 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 13500 и 46; динитрофенилгидразон, т. пл. 170°. Гидрированием V получают гексанон-3. М. Ч.

3806. Синтез несимметричных кетолов восстановлением смеси сложного эфира и кетона. Соболевский (Synthèse de cétols dissymétriques par réduction d'un mélange d'ester gras et d'une cétone. Sobolewski Georges), Ann. Univ. Paris, 1953, **23**, № 4, 660—661 (франц.)

Исследована р-ция восстановления смеси ацетофенона (I) и $RCOOC_2H_5$ (II) ($R = C_{15}H_{31}$ или $C_{17}H_{35}$)Na с целью получения $C_6H_5(CH_3)C(OH)COR$ (III). Р-цию проводят с распыленным Na при 130° в атмосфере инертного газа в среде ксилола при перемешивании в 4000 об/мин. Конечная конц-ия продуктов 10%. Продукты р-ции гидролизуют к-той и выделяют перегонкой, хроматографией и кристаллизацией. Наряду с III (2,5%), получают фенилметилкарбинол (1,4%), продукты конденсации I (4,4%), β-дикетон (7,4%), полученный в результате конденсации Кляйзена I с II, продукты ацилоиновой конденсации (19%), продукты конденсации II (6,2%). При замене в р-ции I на диэтил кетон получают только продукт дегидратации α-кетола. М. Б.

3807. О некоторых кетонах, полученных из 4-хлорпентен-3-овой кислоты. Жулиа, Фетизон (Sur quelques cétones dérivées de l'acide chloro-4 pentène-3 oïque. Julia Marc, Fétizon Marcel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1109—1111 (франц.)

Из 4-хлорпентен-3-овой к-ты (I) или ее хлорангидрида (II) получены кетоны типа $CH_3CCl = CHCH_2COR$, где $R = CH_3$ (III), C_2H_5 (IV) и C_6H_5 (V). I и CH_3Li (в эфире) дали III, выход 12%; II и избыток $(CH_3)_2Cd$ в C_6H_6 дали III с выходом 20%. Из 30,1 *г* II 21 *г* малоновой к-ты, 62 *г* дигидропирана, 4,5 *г* порошка Na получен III, выход 35%, т. кип. 77° / 18 *мм*, $n_D^{17,5}$ 1,4558 (очищен через семикарбазон), семикарбазон, т. пл 164° (из водн. CH_3OH), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 227 *мμ*, lg ε 4,19. Из II и $(C_2H_5)_2Cd$ получен IV, выход 26%, т. кип. 76—77° / 18 *мм*, n_D^{14} 1,4669, семикарбазон, т. пл. 140—143° (разл.). Действием C_6H_5Li на I или $(C_6H_5)_2Cd$ на II получен крайне неустойчивый V, т. кип. 89—92° / 0,8 *мм*, 102—104° / 2 *мм*, n_D^{18} 1,505, фенилсемикарбазон, т. пл. 210—212° (из изопропанола), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 235 и 283 *мμ*, lg ε 4,42 и 4,25. При действии конц. H_2SO_4 на холоду III и IV осмоляются. 0,8 *г* V при действии 10 *мл* конц. H_2SO_4 (3 часа, 0°) дали 190 *мг* 2-метил-5-фенилфурана, т. пл. 42°; 28 *мг* $C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3$ и 12 *мг* 3-фенилциклопентен-2-она, т. пл. 82° (разделены хроматографией на Al_2O_3; р-ритель гексан-C_6H_6). Л. И.

3808. Перегруппировка Фриса. Каллинан, Ллойд, Тауболл (The Fries rearrangement Cullinane N. M., Lloyd E. T., Tudball J. K.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3894—3895 (англ.)

Изучено применение $TiCl_4$ в качестве катализатора перегруппировки фенил- и *о*-толилацетатов (I, II) главным образом в 4-оксиацетофенон (III) и, соответственно, 4-окси-3-метилацетофенон (IV). Р-цию проводят в р-рителе; по эффективности р-рители располагаются в ряд: нитробензол (V) > *симм*-тетрахлорэтан > C_6H_5Cl > C_6H_6; кол-во р-рителя почти не влияет. Применяют 1—2 моля $TiCl_4$ на 1 моль I или II. При р-ции замечено образование значительного кол-ва свободного фенола или крезола. 0,2 моля $TiCl_4$ вносят при охлаждении в р-р 0,1 моля II в 100 *мл* V и нагревают 14 час. при 30°, после чего подкисляют разб. HCl, извлекают 2 н. NaOH и из подкисленного р-ра отгоняют с паром 2-окси-3-метилацетофенон (VI), выход 2% 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 252° (разл.), и *о*-крезол (выделен в виде 4,6-дибром-*о*-крезола), выход 13%. Из смолообразного остатка кипящей водой извлекают IV, выход 78%, т. пл. 104°. Аналогично из 0,1 моля I, 0,1 моля $TiCl_4$ с 50 *мл* V при 50° за 9 час. получены III, выход 48%, и 2-оксиацетофенон, выход 9%; гидразон, т. пл. 204° (из этилацетата). Из 0,1 моля II с 0,2 моля $FeCl_3$, как катализатора, в 50 *мл* V после 6 час. нагревания при 50° получены IV, выход 60%, и VI, выход 5%; в отсутствие р-рителя выходы соответственно 42 и 3%; с 0,1 моля $AlCl_3$ после стояния 24 часа при 17° выходы, соответственно, 44 и 4%. При введении в р-цию с $TiCl_4$ (0,1 моля) вместо II *о*-крезола (0,1 моля) и ацетилхлорида (0,1 моля) выход IV 48% (30°, 6 час.) или 65% (30°, 15 час.). В. И.

3809. Избирательное бромирование метилкетонов и бромирование бромкетонами. Крёнке, Эллегаст (Selektives Bromieren von Methylketonen und Bromierungen mit Bromketonen. Kröhnke Fritz, Ellegast Konrad), Chem. Ber., 1953, **86**, № 12, 1556—1562 (нем.)

В зависимости от условий метил-(метилен)-арилкетоны избирательно бромируются в CH_3(-CH_2)-группу (р-ция 1) или в ядро (р-ция 2). Р-ции (1) благоприятствует медленное приливание разб. р-ра Br_2 в лед. CH_3COOH к охлажд. разб. р-ру метилкетона и присутствие HBr, $AlBr_3$ (или $AlCl_3$), УФ-свет; наряду с монобромсоединениями всегда образуется продукт ω-дибромирования и остается эквивалентное ему кол-во неизмененного кетона; р-ции (2) — удаление возникающего HBr посредством CH_3COOK. На основании ранее установленного факта термич. диспропорционирования ди- и трибромметилкетонов (Kröhnke F., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1936, **69**, 921) в качестве бромирующего агента для метоксиацетофенонов и полинитротолуолов предложен легко доступный ω-трибромацетофенон (I). Образующиеся ω-монобромпроизводные отделяют от дибромпроизводных в виде пиридиниевых солей. Бромированию нитротолуолов благоприятствует добавка 2—10 мол. % перекиси бензоила (II). *о*-Нитротолуол и его производные не удалось пробромировать в CH_3-группу. Бромирование 2,4-диоксиацетофенона посредством I (83°, 25 час., CH_3COOH) привело к 2,4-диокси-3,5-дибромацетофенону, выход 65%. Бромирование циклогексена дало 3-бромциклогексен и дибромциклогексан. 2 ммоля I и 2 ммоля в-ва выдерживают необходимое время при т-ре р-ции (см. ниже), растворяют плав в ацетоне, добавляют пиридин, через 1—2 часа отделяют пиридиниевую соль монобромида, промывают ацетоном, для отделения от небольшого кол-ва образующегося метилен-*бис*-пиридинийбромида (дающего характерную р-цию с $K_4Fe(CN)_6$) обрабатывают спиртом, в котором последний не растворим. Ниже даны исходное в-во, т-ра р-ции в °C, время р-ции в час., выделенный пиридинийбромид, выход в %, т. пл. в °C: 4-бромацетофенон, ~ 85, 0,5, 4-бромфенацил-, 91 (в лед. CH_3COOH, выход 17%), 229; 4-нитроацетофенон, 85, 0,5, 4-нитрофенацил-, 80, 246 (разл.); 4-метоксиацетофенон (III), 85, 0,25, 4-метоксифенацил-, 86, 204, соль кристаллизуется при растирании с ацетоном; 2,4-диметоксиацетофенон, 100, 4, 2,4-диметоксифенацил-, 62 (при добавке 2 мол. % II, выход за 2 часа при 100° 35%, в лед. CH_3COOH при 108° за 5 час., выход 12%), 219; 4-нитротолуол, 160, 7; 4-нитробензил-, 71 (2 часа 40%; 100°, 2 часа, 0%; 10 мол.% II, 3,5 часа, 150°, 68%; в лед. CH_3COOH бромирование не идет) 218—219; 3,5-динитротолуол, 160, 5, 3,5-динитрофенацил-, 68 (добавка 4,2 мол.% II, 2 часа, 140°, 66%), 259; 2-хлор-4-нитро-1-толуол, 160, 5,2-хлор-4-нитробензил-, 89, 229; 2,4,6-тринитротолуол, 160, 6, 2,4,6-тринитробензил-, 54 (2 мол. % II, 3 часа, 140°, 73%), 173. ω-Бромирование III бромом проведено по Быу Хой (J. Chem. Soc., 1951, 256) в $CHCl_3$ и CH_3COOH под давлением. Даны выход в % (в $CHCl_3$; в CH_3COOH) при 20°: 4-метокси-ω-бромацетофенон (IV), 50, 28; 3-бром-4-метокси-ω-бромацетофенон (V), 12, 16; 4-метокси-ω,ω-дибромацетофенон (VI), т. пл. 93—94° (из сп.), 24, 36. IV, V и VI разделяют в виде пиридиниевых солей при помощи спирта (соль IV имеет растворимость в 6—7 раз выше, чем соль V). Т. пл. пиридиниевых солей: IV 203—204°, V 224—225°, VI 225° (разл.) Используя для бромирования III двойной молярный избыток Br_2 (в $CHCl_3$ или CH_3COOH) получают 50% VI и ~30% V, 3,75 *г* III, 5 *г* безводн. CH_3COOK и 8 *г* Br_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 10 час. при 20°, выливают в воду с бисульфитом и отделяют 3-бром-4-метоксиацетофенон, выход 95%, т. пл. 87—88° (из 10 ч. лигр.) Б. М.

3810. Окисление бензойного альдегида и хлористого бензила пергидролем. Голендеев В. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 574—576

Предложен метод получения бензойной к-ты (I) путем прибавления по каплям 35 *мл* пергидроля (II) к смеси 4 *г* C_6H_5CHO (III), 5 *г* 50%-ного р-ра KOH и 0,3—0,4 *мл* 6—8%-ного водн. р-ра $KMnO_4$ (катализатор), помещенной в колбу с обратным воздушным холодильником. Р-ция начинается на холоду и заканчивается через 40—45 мин. Неокисленный III удаляют нагреванием смеси до кипения. I выделяют подкислением 10—15%-ной HCl и перекристаллизовывают из спирта; выход I 4 *г*. При окислении $C_6H_5CH_2Cl$ продолжительность окисления увеличивается в 3, а расход II в 2 раза. С. С.

3811. Реакция Фриделя — Крафтса в качественном анализе органических соединений. III. Ароилбензойные кислоты ароматических эфиров. Рейнхеймер, Брессон, Холловей, Дейли (The Friedel and Crafts reaction in qualitative organic chemistry. III. Aroyl bensoic acids of aromatic ethers. Reinheimer John D., Bresson Clarence R., Holloway Alice J.. Dailey C., Raymond C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1909 (англ.)

Изучено применение бензоилирования по Фриделю—Крафтсу для качеств. анализа ароматич. эфиров (АЭ) с применением фталевого ангидрида (I) и получением ароилбензойных к-т производных эфиров (АБК). Лучшие результаты получены при применении р-рителя, состоящего из смеси 80% $(CHCl_2)_2$ и 20% $C_6H_5NO_2$. По этому методу получены 19 АБК с удовлетворительными выходами и т-рами плавления, позволяющими легко идентифицировать исходные АЭ. Недостатком является тенденция АБК медленно кристаллизоваться при осаждении из р-ра Na_2CO_3. Метод не пригоден для *м*-крезилметилового эфира и *о*-метоксидифенила из-за недостаточной чистоты получаемых продуктов; *n*-хлоранизола, *n*-броманизола и *n*-хлорфенетола — из-за низких выходов; *n*-этоксидифенила и *n*-метоксидифенила — из-за недостаточной растворимости Na-солей. Сукцинилирование АЭ в большинстве случаев имеет преимущество перед бензоилированием; при занятом пара-положении сукцинилирование дает низкие выходы (20—25%), бензоилирование при этом вовсе не идет. β-Ароилпропионовые к-ты быстрее кристаллизуются при предварительном их осаждении. β-Нафтиловые эфиры при бензоилировании дают удовлетворительные результаты, тогда как сукцинилирование приводит к образованию смеси изомеров. Получены следующие АБК (указаны исходный эфир, выход в % и испр. т. пл. в °C АБК): анизол, 65, 147—148; фенетол, 64, 134,8—135,5; *n*-крезилметиловый эфир, 25, 157,5—158,5; *о*-крезилэтиловый эфир, 80, 157—157,7; *м*-крезилэтиловый эфир, 80, 121,4—121,7; *n*-крезилэтиловый эфир, 31, 153,5—154,5; вератрол, 22, 239—241; *о*-хлорфенетол, 37, 186—186,8; *н*-бутилфениловый эфир, 66, 119—120; диметиловый эфир резорцина, 60, 162,5—164,5; *о*-броманизол, 32, 188,5—189,5; *о*-бромфенетол, 29, 179—181; диэтиловый эфир резорцина, 63, 174,5—176; дифениловый эфир, 65, 161—162,5; α-нафтилэтиловый эфир, 80, 158—159; β-нафтилэтиловый эфир, 82, 203—203,5; дибутиловый эфир резорцина, 71, 164—164,5; *n*-бромфенилфениловый эфир, 48, 197,5—199; β-нафтилметиловый эфир, 78, 197,5—198,5. Опыты проведены (Reinheimer, Smith, J. Organ. Chem., 1952, **17**, 1505) с применением I вместо янтарного ангидрида. Образовавшийся при подкислении содового р-ра маслянистый осадок оставляют стоять в течение 12 час. в холодильнике, твердую к-ту отфильтровывают и кристаллизуют из спирта, разб. спирта, лед. или разб. CH_3COOH. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 11623. Е. К.

3812. Действие диазоуксусного эфира на арилалкиловые и диалкиловые эфиры (предварительное сообщение). Граф, Дейк-Ротхёйс, Колк (The action of ethyl diazoacetate on arylalkyl and dialkyl

ethers (Preliminary communication). Graaff G. B. R. de, Dijck-Rothuis J. H. van, Kolk G. van de), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 2, 143—154 (англ.)

Р-ция диазоуксусного эфира (I) с $C_6H_5OCH_3$ ведет к получению этилового эфира 4-метоксициклогептатриенкарбоновой к-ты (II-к-та), этилового эфира феноксиуксусной к-ты (III) и небольшого кол-ва этилового эфира 4-метоксифенилуксусной к-ты (IV-к-та); производное норкарадиена (V) не образуется. II при гидрировании над Pt-катализатором превращается в 4-метоксициклогептанкарбоновую к-ту (VI). При р-ции I с $C_2H_5OC_6H_5$, *н*-$C_3H_7OC_6H_5$ и *изо*-$C_3H_7OC_6H_5$ получается III примерно в одинаковых кол-вах; на основании этого авторы предполагают, что р-ция идет через образование биполярного иона (VII) и промежуточного соединения (VIII): $C_6H_5OR + CH^+ = C(-O^-)OC_2H_5$ VII → $C_6H_5O^+(\ldots R)CH = C(-O^-)OC_2H_5$ VIII. В реакции I с *о*-$(CH_3O)_2C_6H_4$, *м*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ или *п*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ образуются этиловые эфиры соответствующих метоксифеноксиуксусных к-т с более высоким выходом, чем выход III в р-ции I с $C_6H_5OCH_3$. Так как выход этих к-т в случае орто- и пара-соединений значительно выше, чем для *м*-$(CH_3O)_2C_6H_4$, авторы предполагают, что атака VII на алкоксильную группу протекает гораздо легче, если последняя занимает в ядре положение с повышенной электронной плотностью. Действительно, при р-ции I с 1-метоксинафталином (IX) образуется этиловый эфир нафтокси-1-уксусной к-ты (X — к-та), тогда как при р-ции I с 2-метоксинафталином (XI) ожидаемый этиловый эфир нафтокси-2-уксусной к-ты не получается, а образуется этиловый эфир 1-(2-метоксинафтил)-уксусной к-ты (XII — к-та). Авторы предполагают, что образование эфиров IV и XII протекает в результате атаки VII на отрицательно заряженный атом углерода с последующей изомеризацией продукта присоединения, а не через норкарадиеновые производные типа V. При р-ции I с 1-метоксигептаном (XIII) получается смесь этиловых эфиров гептоксиуксусной (XIV — к-та) и метоксиуксусной к-т (XV — к-та). При взаимодействии I с 1-бутоксибутаном (XVI) образуется смесь этилового эфира бутоксиуксусной к-ты (XVII), бутена-1 (XVIII) и значительное кол-во высококипящих продуктов состава $C_{12}H_{24}O_3$, механизм образования XVII тот же, что и для III. Для идентификации XVII был превращен в 4-фенилфенациловый эфир бутоксиуксусной к-ты (XIX), а XVIII через 1,2-дибромбутан (XX) в бутандиол-1,2 (XXI). К 108 *г* $CH_3OC_6H_5$ при 140—150° и энергичном перемешивании (под N_2) прибавляют смесь 54 *г* $CH_3OC_6H_5$ и 34 *г* I (3 часа), нагревают смесь 2—3 часа при т-ре немного выше 150°, после отгонки избытка $CH_3OC_6H_5$ получают 18 *г* масла, т. кип. 128—150°/3 *мм*, которое фракционируют при 5 *мм*, фракции встряхивают с избытком NH_3 (*d* 0,9) в течение нескольких дней; из низкокипящей фракции получают 0,2 *г* амида фумаровой к-ты, из более высококипящей фракции получают 1,1 *г* амида феноксиуксусной к-ты, т. пл. 102—103° (из разб. сп.). Маточный р-р от амидов экстрагируют, получают масло, 2 *мл* которого кипятят 3 часа с 20 *мл* 25%-ного KOH (в CH_3OH), отгоняют CH_3OH, подкисляют водн. HCl, получают II, т. пл. 149,5—150° (из CH_3OH и бзл.). 489 *мг* II в 20 *мл* абс. спирта гидрируют над 22 *мг* восстановленной PtO_2, получают VI: амид (получают через этиловый эф.), т. пл. 128,5—129° (из бзл.-лигр.); водн. р-р после извлечения амида VI упаривают в вакууме, остаток экстрагируют петр., эфиром, получают амид IV, т. пл. 184—185° (из петр. эф.). Аналогично из I и $C_2H_5OC_6H_5$ получают III и 4-этоксициклогептатриенкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 187—188° (из бзл.-лигр.); из I и *н*-$C_3H_7OC_6H_5$ получают III и 4(?)-пропоксициклогептатриенкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 116—117° (из бзл.-лигр.); из I и *о*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ получают амид 2-метоксифеноксиуксусной к-ты, выход 15%, т. пл. 140—141° (из разб. сп.), 3,4(?)-диметоксициклогептатриенкарбоновую к-ту, выход 1%, т. пл. 177—178° (разл., из бзл.) и амид 3,4-диметоксифенилуксусной к-ты, т. пл. 142—143° (из разб. сп. и из бзл.-лигр.); из I и *м*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ получают амид 3-метоксифеноксиуксусной к-ты, выход 6%, т. пл. 107—108° (из бзл.) [к-та, т. пл. 117—118° (из воды)], и 3,5-диметоксициклогептатриенкарбоновую-1 к-ту, выход 1—2%, т. пл. 189—190° (из бзл. и абс. сп.); из I и *п*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ получают амид 4-метоксифеноксиуксусной к-ты, выход 18%, т. пл. 114,5—115° (из бзл. петр. эф.). Из 22 *г* I и 150 *г* IX получают, как обычно (после обработки водн. NH_3, *d* 0,9), амид X, выход 4—5%, т. пл. 156—157° (из разб. сп.) (из которого при омылении получают X, т. пл. 190—191°), и 14,5 *г* масла, которое омыляют р-ром 5 *г* KOH в 100 *мл* 50%-ного CH_3OH, отгоняют спирт, подкисляют, экстрагируют холодным CH_3OH, получают в-во $C_{13}H_{12}O_3$, т. пл. 201—202° (из бзл.). Из 108 *г* XI и 17 *г* I получают 15 *г* в-ва, т. кип. 180—184°/3 *мм*; после обработки водн. NH_3 и упаривания р-ра получают амид состава $C_{12}H_{11}NO_2$, т. пл. 186—187° (разл.), часть в-ва, не реагирующую с NH_3, омыляют, получают XII, выход 33%, т. пл. 210—211° (из бзл.). 0,1 *г* XII обрабатывают (1 час) 5 *мл* водн. HJ (*d* 1,7), получают лактон 2-оксинафталинуксусной к-ты, т. пл. 104—104,5° (из лигр.). Из 0,2 моля I и 1 моля XIII получают фракцию A (166 *г*), т. кип. 43—45°/11 *мм* и фракцию Б (15 *г*), т. кип. 92—105°/ /0,07 *мм*; фракцию A встряхивают 3 дня с 200 *мл* водн. NH_3 (*d* 0,9), получают 3,8 *г* амида XV, т. пл. 94—95° (из лигр.); остаток — 161 *г* XIII; фракцию Б встряхивают несколько дней с 200 *мл* водн. NH_3, получают 0,3 *г* амида XIV (XXII), т. пл. 83—83,5° (из бзл.-петр. эф.); из масла, не реагирующего с NH_3, получают 15 *г* в-ва $C_{11}H_{22}O_3$, т. кип. 128—130°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4257. 1-Гептоксиуксусную к-ту обрабатывают диазоэтаном, получают XIV (т. кип. 129°/20 *мм*, 123,5°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4248), который действием водн. NH_3 превращают в XXII. Из 125 *г* XVI и 23 *г* I обычным путем получают XVII, т. кип. 56—57°/2 *мм* и XVIII, из которого действием Br_2 в $CHCl_3$ получают 2,4 *г* XX, т. кип. 59,5—60°/20 *мм*; XX превращают в XXI, *бис*-фенилуретан XXI, т. пл. 115—116° (из сп. и бзл.-лигр.); XIX, т. пл. 78—79° (из разб. сп. и лигр.). Г. Ш.

3813. Новый «мета» аналог тироксина. Брус (A new «meta» analog of thyroxine. Bruice Thomas C.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 3, 333—337 (англ.)

При замещении в тироксине (I) остатка аланина остатком — CH_2CH_2COOH, полученное соединение в ~130 раз активнее DL-I на метаморфозе головастика. Для изучения механизма действия I автор синтезировал «мета» аналог I с остатком — CH_2CH_2COOH—β-[3,5-дииод-4-(2′,4′-дииод-5′-оксифенокси)-фенил]-пропионовую к-ту 4-(3-HO-4,6-$J_2C_6H_2O$)-3,5-$J_2C_6H_2CH_2CH_2$-COOH (II). *п*-Нитрогидрокоричную к-ту восстанавливают водородом над скелетным Ni при 40° и давл. 3 *ат* в спирте. Полученный амин диазотируют в 10%-ной H_2SO_4 обычным путем, после чего разлагают кипячением; смесью эфир-$CHCl_3$ извлекают флоретиновую к-ту (III), выход 78%, т. пл. 128—129° (из воды). 0,1 моля III в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нитруют конц. HNO_3 (13 *мл*) при т-ре ниже 20°; смесь выливают на лед, после чего доводят до кипения, получают 3,5-динитро-4-оксигидрокоричную к-ту (IV), выход 74%, т. пл. 135°. 0,02 моля этилового эфира IV (получен по способу Фишера, HCl, выход 69%, т. пл. 70—72°) нагревают 30 мин. на паровой бане с 0,03 моля тозилхлорида и 10 *мл* пиридина, полученный тозилат пиридиния нагревают 1,5 часа при 150—155° с 0,04 моля монометп-

лового эфира резорцина (V), по охлаждении экстрагируют $CHCl_3$, получают этиловый эфир 3,5-динитро-4-(3'-метоксифенокси)-гидрокоричной к-ты (VI), выход 48%, т. пл. 89—90°; VI восстанавливают в этиловый эфир 3,5-диамино-4-(3'-метоксифенокси)-гидрокоричной к-ты (VII), выход 90%, т. пл. 89—91° (из сп.), легко окисляется воздухом; N,N'-диацетат VII, т. пл. 151—152°. Тетразотированием VII с последующей заменой диазогрупп иодом получают этиловый эфир 3,5-дииод-4-(3'-метоксифенокси)-гидрокоричной к-ты (VIII), выход 65%, т. пл. 86—86,5°. VIII омыляют 12-часовым кипячением с 50%-ным р-ром CH_3COOH и HJ (57%-ная водн.) в 3,5-дииод-4-(5'-оксифенокси)-гидрокоричную к-ту, которую иодируют при 5° в 20 *мл* 33%-ного водн. р-ра $(C_2H_5)_2NH$ избытком иода, растворенного в миним. кол-ве конц. водн. р-ра KJ; получают II, выход неочищ. 50%, т. пл. 213° (после переосаждения HCl (к-той) из р-ра Na_2CO_3, перекристаллизации из 70%-ного спирта + несколько капель CH_3COOH и из спирта + +вода). Т-ры плавления везде неисправлены. Расположение атомов иода в фенольном ядре II точно не установлено, но автор считает, что они находятся в положении 2,4, а не 2,6. II обладает 2% активности DL-I при испытании на головастике *Rana catesbeiana*; из этого результата следует, что активность в соединениях типа II не связана с образованием хиноидной структуры и что активность тем меньше, чем отклонение от строения I больше. И. Г.

3814. О получении α,α-дифенилпимелиновой и α,α-дифениладипиновой кислот. Сальмон-Леганьёр, Невё (Sur la préparation des acides α,α-diphénylpimélique et α,α-diphényladipique. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile m-me), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 25, 1809—1811 (франц.)

Внесены изменения в описанные ранее (РЖХим, 1954, 12677, 16257) методы синтеза α, α-дифенилпимелиновой (I) и α, α-дифениладипиновой (II) к-т. Действием KCN на 1,4-дихлорбутан получен нитрил δ-хлорвалериановой к-ты, который при конденсации с дифенилацетонитрилом (III) в присутствии $NaNH_2$ дает с превосходным выходом динитрил α, α-дифенилпимелиновой к-ты, т. пл. 73—74°. Последний омылен р-ром KOH в гликоле. Под действием $(CH_3CO)_2O$ или при перегонке в глубоком вакууме I превращается в дифенилциклогексанон, т. пл. 100—101°; оксим, т. пл. 206—207°. Выход II повышен путем увеличения кол-ва $NaNH_2$ при конденсации III с нитрилом γ-броммасляной к-ты. Выделенное при этой р-ции в-во состава $C_{18}H_{16}N_2$, т. пл. 147—148°, является 5-циан-2,2-дифенилциклопентанонимином-1 (IV), а не динитрилом α, α-дифениладипиновой к-ты (V), как было предположено ранее. В-во состава $C_{18}H_{18}N_2O$, т. пл. 232—233°, является, вероятно, амидом 2,2-дифенилциклопентанонимина-1 карбоновой-5 к-ты (VI). Кроме того, при конденсации образуются также V, т. пл. 65—67°, и нитриламид α, α-дифениладипиновой к-ты, т. пл. 115—116°. Чем больше кол-во $NaNH_2$, тем выше выход IV. Омыление V щелочью в гликоле протекает с трудом и приводит к продуктам разложения. Лучшие результаты дает омыление IV, но и в этом случае выход II недостаточно высок вследствие частичного декарбоксилирования, что доказано выделением δ, δ-дифенилвалериановой к-ты (VII), т. пл. 89—90°. Строение последней подтверждено ее синтезом, осуществленным конденсацией 1,1-дифенил-3-бромпропана с натрмалоновым эфиром. Полученная при этом к-та $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_2CH-COOH$, т. пл. 186—188°, была превращена в VII. Синтезированы следующие производные II: диметиловый эфир, т. пл. 77—78°; α-метиловый эфир, т. пл. 105—106°; δ-этиловый эфир, т. пл. 112—113°, и диамид, т. пл. 183—185°. П. А.

3815. Декарбоксилированное ацилирование производных янтарной кислоты. Часть I. Бензамидоянтарная кислота. Лосон (The decarboxylative acylation of succinic acid derivatives. Part I. Benzamidosuccinic acid. Lawson Alexander), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3363—3367 (англ.)

Для получения аминов с ценными фармакологич. свойствами продолжено изучение декарбоксилированного ацилирования ангидрида бензоиласпарагиновой к-ты (I) ангидридами карбоновых к-т общей ф-лы $(RCO)_2O$ (II) (см. РЖХим, 1954, 30582); применены следующие II (указаны R): **а** фенил; **б** *о*-ацетоксифенил; **в** *п*-метоксифенил; **г** *п*-ацетоксифенил; **д** *м*-ацетоксифенил; **е** бензил; **ж** 3-пиридил; **з** β-бензамидоэтил; **и** β-фталимидоэтил. Р-цию проводят с избытком II в кипящем ксилоле или толуоле, при этом происходит выделение CO_2. Ацилирование I бензойным ангидридом (IIa) дает в основном 3-бензамидо 4-фенилбутен-3-олид-4,1, $C_6H_5COHNC=CROCOCH_2$ (IIIa, R = фенил); одновременно образуется небольшое кол-во 4-бензоил-4,5-дигидро-6-оксо-2-фенил-1,3-оксазина, $C_6H_5C=NCH(COR)CH_2COO$ (IVa, R = фенил), что подтверждено получением 2-меркапто-4-фенил-5-глиоксалинилуксусной к-ты $HS—C=NCR=C(CH_2COOH)NH$ (Va, R=фенил) гидролизом смолы, выделенной из маточного фильтрата, и последующей р-цией с KCNS. При взаимодействии I с другими II получен: из IIв — IIж соответствующие IIIв — IIIж, а также небольшие кол-ва IVд и IVe, а в случае IIж, амфотерное в-во $C_{16}H_{14}O_4N_2$; из IIз и IIи — IVз и IVи. Р-ция I с IIб проходит медленно и происходит образование IIIк ($R=CH_3$) и IVк, вследствие отщепления от IIб при нагревании $(CH_3CO)_2O$ и взаимодействии его с I. Гидрированием IIIa в присутствии сравнительно большого кол-ва скелетного Ni и гидролизом получают хлоргидрат 3-амино-4-окси-4-фенилбутанолида-4,1 (VI), имеющего строение, родственное норэфедрину. IIIг при обработке разб. HCl или NaOH дает IIIл (R = *п*-оксифенил), аналогично из IIIд получают IIIм (R = *м*-оксифенил). Гидрирование IIIл в присутствии PtO_2 дает 3-гексагидробензамидо-4-окси-4- (*п*-оксифенил)-бутен-3-олид-4,1 (VII); аналогично из IIIм получают 3-гексагидробензамидо-4-окси-4- (*м*-оксифенил) -бутен-3-олид-4,1 (VIII). При обработке IIIл Na-амальгамой получают C_6H_5CHO и 3-амино-4-окси-4-(*п*-оксифенил)-бутен-3-олид-4,1 (IX), являющийся аналогом β-амино-α-ангеликолактона. IVз гидролизуется при кипячении с HCl (к-той) сначала с образованием 3,6-дибензамидо-4-оксогексановой к-ты (X), затем 6-бензамидо-4-оксо-3-аминогексановой к-ты (XI) и 3,6-диамино-4-оксогексановой к-ты (XII). Из XI и XII р-цией с KCNS получают соответствующие Vз и Vи (R = β-аминоэтил). Аналогично при гидролизе IVи и р-ции с KCNS получают Vи. IIд, т. пл. 103° (из этилацетата). Кипячением 2 *г* I, 6 *г* IIa и 30 *мл* ксилола 1 час получают 2 *г* IIIa, т. пл. 152° (из этилацетата); фильтрат упаривают в вакууме, гидролизуют конц. HCl при 155°, удаляют бензойную к-ту и HCl, обработкой остатка KCNS выделяют Va, т. пл. 244° (разл., из водн. сп.), 1 *г* IIIa в 100 *мл* этилацета гидрируют H_2 2 часа с 5 *г* скелетного Ni, получают 3-бензамидо-4-окси-4-фенилбутанолид-4,1 (XIII), выход 100%, т. пл. 182°; 1 *г* XIII гидролизуют кипячением 1 час с 20%-ной HCl, получают 0,4 *г* VI, т. пл. 234° (разл., из 90%-ного сп.). 1 *г* I и 2,5 *г* IIб кипятят 5 час. в 20 *мл* ксилола, удаляют в вакууме ксилол, остаток растворяют в C_6H_6 и промывают экстракт водн. $NaHCO_3$, из бензольного р-ра выделяют IIIк, т. пл. 174°. Обработкой маточного фильтрата 2,4-динитрофенилгидразином в спирте получают 2,4-динитрофенилгидразон этилового эфира бензамидо-γ-оксо-

валериановой к-ты; из фильтрата удаляют C_6H_6 и гидролизом остатка и р-цией его с KCNS получают небольшое кол-во **Vк** (R = CH_3). 2 *г* **IIв** в 20 *мл* ксилола кипятят несколько часов с 1 *г* **I**, прибавляют C_6H_6, извлекают водн. $NaHCO_3$, затем 1 н. NaOH, из последнего охлаждением твердым CO_2 выделяют **IIIв**, т. пл. 132° (из сп.). 1 *г* **I** и 2,6 *г* **IIг** в 20 *мл* ксилола кипятят 6 час., оставляют стоять 16 час. при 0°, после затирания осадка с эфиром получают 1,2*г* **IIIг**, т. пл. 167° (из водн. сп.); гидролизом **IIIг** с разб. HCl или 3 н. NaOH получают **III**, выход 100%, т. пл. 212° (из водн. сп.). Гидрирование **IIIг** или **IIIл** (PtO_2, 18°, 40 *ат*, 5 час.) дает небольшое кол-во **VII**, т. пл. 230°. 1 *г* **IIIл** растворяют в 5 *мл* 3 н. NaOH, охлаждают до 0° и прибавляют в течение 1 часа 50 *г* 2,5%-ной Na-амальгамы и подкисляют, получают 0,3 *г* **IX**, т. пл. 229° (разл., из сп.). Ацилированием **IX** $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1 капли H_2SO_4 получают 3-ацетамидо-4-окси-4-(*п*-оксифенил)-бутен-3-олид-4,1, т. пл. 250° (разл., из водн. сп.). Из 1 *г* **IIд** и 2,5 *г* **I** в 20 *мл* ксилола (кипячение 5 час.) получают 0,9 *г* **IIIд**, т. пл. 135° (из водн. сп.) и небольшое кол-во **IVд**, т. пл. 176°, получаемого при растворении осадка неочищ. **IIIд** в 3 н. NaOH. Гидролизом **IVд** и р-цией с KCNS получают **Vм** (R = *м*-оксифенил), т. пл. 300° (разл., из водн. сп.). Гидрирование **IIIм** (т. пл. 201°, из водн. сп.) в присутствии PtO_2 (40 *ат*) дает **VIII**, т. пл. 196° (из водн. сп.). Из 5 *г* **IIе** и 2 *г* **I** в 20 *мл* ксилола (2 часа) получают 1,6 *г* **IIIе**, т. пл. 184° (из этилацетата). 5 *г* **IIж**, 2 *г* **I**, 30 *мл* ксилола (кипячение 2 часа) дает 0,8 *г* **IIIж**, т. пл. 234° (разл., из сп.); ксилольный фильтрат экстрагируют 3 н. HCl и нейтрализацией $NaHCO_3$ до pH 4 выделяют 1,8 *г* $C_{16}H_{14}O_4N_2$, т. пл. 227° (из водн. сп.); фенилгидразон, т. пл. 175° (разл., из сп.); оксим, т. пл. 185° (из сп.). 1 *г* **I**, 3 *г* **IIз** и 20 *мл* толуола кипятят 2 часа, на другой день осадок промывают эфиром, извлекают β-бензоил-аланин водн. $NaHCO_3$ и получают 1,8 *г* **IVз**, т. пл. 167° (из этилацетата). 4 *г* **IVз** кипятят 2 часа с конц. HCl, отфильтровывают бензойную к-ту, фильтрат упаривают в вакууме и выделяют небольшое кол-во **X**, т. пл. 148° (из этилацетата); маточный фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде и р-цией с KCNS при 100° получают 2,3 *г* **Vз**, т. пл. 205° (разл., из воды); из **Vз** при дальнейшем кипячении 2 часа с конц. HCl получают хлоргидрат **V и**, т. пл. 258°; прибавлением к р-ру хлоргидрата $NaHCO_3$ до pH 7 получают **Vи**, т. пл. 300° (разл., из воды). Аналогично из **IIи** и **I** получают **IVи**, т. пл. 91° (из этилацетата); при гидролизе **IVи** выделяют 3-бензамидо-4-оксо-6-фталимидогексановую к-ту (**XIV**), т. пл. 216° (из этилацетата); из маточного фильтрата от **XIV** р-цией с KCNS выделяют **Vи**, т. пл 233° (разл., из водн. сп.). Е. К.

3816. Янтарно- и фталогидроксамовые кислоты. Херд, Бьюсс, Бауэр (Succino- and phthalohydroxamic acids. Hurd Charles D., Buess Charles M., Bauer Ludwig), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 7, 1140—1149 (англ.)

Для изучения перегруппировки соединений с двумя остатками гидроксамовой к-ты, расположенными у соседних С-атомов, получены бензоильные производные фталогидроксамовой и янтарногидроксамовой (**I** и **II**-к-ты). Синтез бензоил-**I** осуществлен по схеме: $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ (**III**) + NH_2OH + C_2H_5ONa → → $C_6H_4(CONHONa)_2$ (**IV**) + C_6H_5COCl → $C_6H_4(CONHOCOC_6H_5)_2$. Побочным продуктом в первой стадии является фталоксим $C_6H_4(CO)_2NOH$ (**V**), а во второй — бензо-[(N-бензоксифталамоил)-гидроксамовая] к-та o-$C_6H_4(CONHOCOC_6H_5)COONHCOC_6H_5$ (**VI**). Под действием щелочи легко идет перегруппировка бензоил-**I** с образованием в качестве основного в-ва 3-бензоилокси-1Н-хиназолиндиона (**VII**), дающего при щел. гидролизе 3-окси-1Н-хиназолиндион (**VIII**), который под действием гидразина превращается в 3-амино-1Н-хиназолиндион (**IX**); строение **VIII** подтверждено синтезом из *о*-карбэтоксифенилуретана (**X**). При действии HCl (к-ты) на **VII** получают *о*-(3-фенилуреидо)-бензойную к-ту $C_6H_5NHCONHC_6H_4COOH$ (**XI**). При нагревании Na-соли **VI** или р-ра Na-соли **XI** происходит образование 3-фенил-1Н хиназолиндиона (**XII**).

VII R = $OCOC_6H_5$
VIII R = OH
IX R = NH_2
XII R = C_6H_5

Бензоил-**II**, $(CH_2CONHOCOC_6H_5)_2$ получают аналогично бензоил-**I**; одновременно идет циклизация с образованием $\overline{COCH_2CH_2COON}COC_6H_5$ (**XIII**) (возможна таутомерная форма). Получение **XIII** можно осуществить также превращением $(—CH_2CONHONa)_2$ (**XIV**) в Cu-соль, последующей обработкой H_2S и бензоилированием. Строение **XIII** подтверждено р-цией 3-карбоксипропионо-(бензоилгидроксамовой) к-ты (**XV**) с C_6H_5COCl. При действии $(CH_3CO)_2O$ на бензоил-**II** наряду с **XIII** получают $\overline{COCH_2CH_2CON}OCOC_6H_5$ (**XVI**) (допустима таутомерная форма). При р-ции **XIV** с $(CH_3CO)_2O$ получают ацетил-**II**, которая циклизуется с образованием $\overline{COCH_2CH_2CON}OCCCH_3$ (**XVII**). Na-соль бензоил-**II** при нагревании в воде легко циклизуется с одновременной перегруппировкой в 3-окси-5,6-дигидроурацил (**XVIII**) $\overline{CONHCH_2CH_2CON}OH$, который получен также в виде моноацетильного (**XIX**) и дибензоильного (**XX**) производных. Побочными продуктами при циклизации являются *симм*-дифенилмочевина (**XXI**) и C_6H_5COOH. К р-ру 33,3*г* **III** в 200 *мл* абс. спирта + 7,2 *г* Na прибавляют при т-ре < 30° в течение ~30 мин. охлажд. р-р NH_2OH (полученный обработкой кипящего р-ра 21,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 500 *мл* абс. спирта этилатом Na), оставляют на 1 час при 0°, затем прибавляют 250 *мл* гексана, фильтруют и осадок **IV**, во избежание образования **V**, быстро помещают в вакуум-эксикатор и сушат, выход 95%. При пропускании CO_2 через водн. р-р 1 *г* **IV** в 8 *мл* ледяной воды и (или подкислении разб. HCl) выпадает **V**, т. пл. 232° (разл.). К р-ру 17*г* **IV** в 90 *мл* воды прибавляют при —5° конц. р-р 5,7 *г* NaOH, затем постепенно 19,5*г* C_6H_5COCl при т-ре <3°; перемешивают 15 мин. и 30 *мл* C_6H_6 извлекают бензоил-**V**, т. пл. 169—170°. Водн. слой охлаждают, подкисляют 15 *мл* конц. HCl и выделяют 18,2 *г* смеси бензоил-**I**, т. пл. 120—125°, и **VI**, т. пл. 142—144°, которую разделяют экстракцией спиртом. При обработке этой смеси водн. NaOH выделен **VII**, т. пл. 264—266° (из абс. сп.), а из фильтрата при подкислении —**XI**, т. пл. 189—190° (из водн. сп.); из очищ. бензоил-**I** получают **VII**, выход 37%. Гидролиз **VII** 5%-ным р-ром NaOH, наряду с C_6H_5COOH, дает **VIII**, выход 99%, т. пл. 325—326° (разл., из воды). **VIII** получен также нагреванием 1,32 *г* **X** со спирт. р-ром NH_2OH и C_2H_5ONa в течение 2 час., выход 0,39 *г*. При обработке 100 *мг* **VIII** гидразином получают 51 *мг* **IX**, т. пл. 287—288°. Кратковременным кипячением 3,03 *г* **VI** с р-ром 0,6 *г* NaOH в 25 *мл* воды и подкислением получают **XI**, выход 37%; нагревание аналогичной смеси в течение 15 мин. дает **XII**, выход 29%, т. пл. 280—281°. Превращение **XI** в **XII** под действием р-ра NaOH проходит с выходом 60%. Синтез бензоил-**II** осуществлен по Шоттен — Бауману с выходом 45%, или кипячением в течение 30 мин. суспензии 5 *г* **XIV** в 60 *мл* эфира с 7 *мл* C_6H_5COCl: выход 55%, т. пл. 135° (разл., из абс. сп.). Превращение **XIV** в Cu-соль, обработка H_2S и бензоилирование образовавшегося в-ва в C_6H_6 в присутствии пиридина дает **XIII**, т. пл. 135—136°. Получение **XIII** осуществлено еще нагреванием 1 *г* **XV** с 2 *мл* C_6H_5COCl при 100° в

течение 15 мин. Нагревание 0,25 *г* бензоил-**II** с 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 100° в течение 30 мин. наряду с **XIII** дает 0,08 *г* **XVI**, т. пл. 116° (из сп.). К р-ру 2,4 *г* **XIV** и 2,8 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 12 *мл* воды при 5° прибавляют следы сапонина и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и затем выделяют 2,3 *г* ацетил-**II**, т. пл. 147° (разл., из изопропилового спирта). Кипячение 0,66 *г* ацетил-**II** с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ дает **XVII**, выход 83%, т. пл. 131° (из бзл.). При нагревании суспензии 8,57 *г* бензоил-**II** в 50 *мл* абс. спирта с C_2H_5ONa (из 1,13 *г* Na) и последующем осаждении эфиром и сушке в вакууме получают Na-соль бензоил-**II**, выход 96%. Р-р 7,27 *г* Na-соли бензоил-**II** в 20 *мл* воды нагревают в течение 1 часа при 100°, отделяют выделившиеся **XXI** и C_6H_5COOH, р-р после очистки упаривают досуха и извлекают изопропиловым спиртом 0,7 *г* **XVIII**, т. пл. 210° (из изопропилового сп.); из **XVIII** получают **XIX**, т. пл. 162° (из $CHCl_3$+гексан), и **XX**, т. пл. 245° (разл., из CH_3COOH). К. Х.

3817. О линейных олигоэфирах терефталевой кислоты и гликоля. Цан, Кшикалла (Über lineare Oligoester von Terephthalsäure und Glykol. Zahn Helmut, Krzikalla Reinhard), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 3, 108—110 (нем.)

В качестве моделей линейных высокомолекулярных в-в типа поликапролактама, нейлона, терилена получены эфиры терефталевой к-ты (**I**) и гликоля (**II**) $H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_n OCH_2CH_2OH$, где $n=1$ (**III**), 2 (**IV**), 3 (**V**), 4 (**VI**); а с помощью *п*-$CH_3OCOC_6H_4COCl$ (**VII**); $CH_3OCOC_6H_4CO(OCH_2CH_2O \cdot COC_6H_4CO)_x OCH_3$, где $x=1$ (**VIII**), 2 (**IX**), а также $CH_3OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OH$ (**X**), $CH_3OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OCOC_6H_5$ (**XI**), $NH_2COC_6H_4$-$COOCH_2CH_2OH$ (**XII**), $NH_2COC_6H_4COOCH_2CH_2$-$OCONHC_6H_5$ (**XIII**). Перечисляются полученные соединения, т. пл. в °C, исходные в-ва для их синтеза: **III**, 109 (из водн. сп.), а) **I**, окись этилена б) диметиловый эфир **I** (**XIV**), **II**; **IV**, 169—170 (из сп.), **III** (расплавлением); **V**, 200—202 (из тетрахлорэтана), а) **III** (расплавлением), б) **III**, **XIV**, в) **III**, хлорангидрид **I**; **VI**, 216—220 (из тетрахлорэтана) а) **III** (расплавлением), б) **IV** (расплавлением), в) **III**, **VIII**; **VII**, 50—51 (из петр. эф.), монометиловый эфир **I** (**XV**), хлористый тионил; **VIII**, 167 (из сп.), а) **II**, **XV**, б) 1,2-дибромэтан, $CH_3OCOC_6H_4$-COOK (**XVI**); **IX**, 178—183 (из бзл.), **VII**, **III**; **X**, 79—80 (из бзл.), этиленхлоргидрин, **XVI**; **XI**, 63—66, —; **XII**, 134—136° (из диоксана), метиловый эфир моноамида **I**, **II**; **XIII**, 173—175 (из диэтилбензола), —. Были получены производные **III**: диацетильное, т. пл. 78—79°, дибензоильное, т. пл. 102—103°, дифенилуретан, т. пл. 192°. **V**, **VI**, **VIII**, **IX** дают рентгенограммы, аналогичные рентгенограммам полиэтилентерефталата. С. В.

3818. Синтез диарилуксусных кислот и их анилидов на основе анилидов диарилгликолевых кислот. XXII. Петюнин П. А., Бердинский И. С., Панферова Н. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 1, 189—193

Разработан способ получения диарилуксусных к-т $(RC_6H_4)_2 \cdot CHCOOH$ (**I**) и их анилидов $(RC_6H_4)_2CH$-$CONHC_6H_5$ (**II**) восстановлением анилидов диарилгликолевых к-т $(RC_6H_4)_2C(OH)CONHC_6H_5$ (**III**) и последующим гидролизом полученных **II** в **I**. **III** получены р-цией Mg-органич. соединений с оксаниловым эфиром (Петюнин П. А., Панферова Н. Г., Ж. общ. химии, 1947, **17**, 502). В качестве восстановителей для **III** испытаны Zn + CH_3COOH, $Na_2S_2O_4$, $SnCl_2$ + HCl, лучшие результаты получены с J_2 + красный P в CH_3COOH. Установлено, что р-ции восстановления и гидролиза протекают последовательно: **III** $\xrightarrow{H_2}$ **II** $\xrightarrow{H_2O}$ **I**, и в зависимости от длительности взаимодействия главным продуктом превращения является **II** или **I**. Легкость гидролиза **II** (R = CH_3) понижается в ряду: *п*-CH_3 > *м*-CH_3 > *о*-CH_3. К р-ру 1 *г* **III** (R = H) в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,5 *г* J_2, 1 *г* красного P и 0,3 *мл* воды, кипятят 2,5 часа, фильтруют в 50 *мл* воды, содержащей немного Na_2SO_3, и обрабатывают осадок 10 *мл* 10%-ной соды, причем отделяют нерастворимый **II** (R = H), выход 14,7%, т. пл. 180° (из сп.), а подкислением фильтрата конц. HCl выделяют **I** (R = H), выход 65,7%, т. пл. 145° (из воды). Аналогично из других **III** получены следующие **II** и **I** (указаны R, длительность кипячения в час., выход **II**, т. пл. **II**, выход **I**, т. пл. **I**): *п*-CH_3, 0,5, 60,5%, 166,5° (из лед. CH_3COOH), 22,1%, 144° (из лед. CH_3COOH); *м*-CH_3, 3, 8,4%, 139—140°, 74,5%, 100—102° (из разб. CH_3COOH); *о*-CH_3, 3, 51,2%, 171° (из сп.), 13,8%, 155,5—157° (из лед. CH_3COOH); *п*-Br, 2,5, 23,9%, 194—195,5°, 39%, 186—188°; *п*-Cl, 3, 18,6%, 201—205° (разл., из сп.), 52,1%, 166—167°. Сообщение XXI см. РЖХим, 1955, 18615. О. Ч.

3819. Присоединение диалкиламино- и алкиламиномагнийгалогенидов к нитрилу α-фенилкоричной кислоты. Вавзонек, Наглер (The addition of dialkylamino- and alkylaminomagnesium halides to α-phenylcinnamonitrile. Wawzonek Stanley, Nagler Robert C.), J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, № 7, 1796—1798 (англ.)

Диметиламиномагнийиодид (**I**), диэтиламиномагнийбромид (**II**), диэтиламиномагнийиодид **III** и этиламиномагнийиодид (**IV**) присоединяются к нитрилу α-фенилкоричной к-ты (**V**) в положение 1,2, образуя амидины $C_6H_5CH = C(C_6H_5)C(=NH)NRR'$ (**VIа** $R = R' = CH_3$, **б** $R = R' = C_2H_5$, **в** $R = H$, $R' = C_2H_5$). Возможно, что **III** (у авторов **II**) присоединяется также в положение 1,4. Строение продуктов р-ции доказано каталитич. восстановлением **VIа** в 1-диметиламино-2,3-дифенилпропан (**VII**) и пиролизом других **VI** в **V**. Промежуточные продукты р-ции, содержащие —MgX, не алкилируются действием C_2H_5Br и C_2H_5J в триалкиламидины. К р-ру **III** (из 29,3 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 0,3 моля C_2H_5MgJ в 350 *мл* эф.) добавили 41 *г* **V**, смесь кипятили 16 час., после обычной обработки выделен иодгидрат **VIб**, выход 70%, т. пл. 258—260° (разл., из воды); **VIб**, т. пл. 85—87°, из него получили хлоргидрат, который дробной кристаллизацией из спирта-этилацетата разделили на 2 изомера в отношении 20 : 1; первый хлоргидрат, т. пл. 220—221°, основание, т. пл. 86—87°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 294 *мμ* (ε 82 900), второй хлоргидрат, т. пл. 251—252°; основание, т. пл. 63—64°. Из **I** и **V** аналогично получен иодгидрат **VIа** амидина, выход 92%, т. пл. 291—292° (разл., из воды), **VIа**, т. пл. 99—100° (из водн. ацетона), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 296 *мμ* (ε 44 500), хлоргидрат, т. пл. 275—276° (разл., из сп.-этилацетата). Из **II**, **V** и C_2H_5Br получен бромгидрат **VIб**, т. пл. 233—235° (из воды). Кипячением **IV** (из 0,3 моля CH_3MgCl и $C_2H_5NH_2$ в 350 *мл* эф.) с 41 *г* **V** получен иодгидрат **VIв** (у авторов нитрила), выход 55 *г*, т. пл. 183—183,5° (из воды); **VIв**, т. пл. 124—125°, $\lambda_{макс}$ 293 *мμ* (ε 79 400). 85,2 *г* CH_3J добавили к комплексу, полученному из **IV** и **V**, кипятили 20 час., выделили иодгидрат **VIг** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) выход 28 *г*, т. пл. 269—271° (разл., из воды) (то же в-во получено при действии CH_3J на **VIв**). Обработкой щелочью выделен **VIг**, т. пл. 65—68° (из петр. эф.). Гидрированием 5 *г* **VIа** (в сп., ~3 *ат* H_2, PtO_2) получено 0,14 *г* хлоргидрата ди-(β, γ-дифенилпропил)-амина, т. пл. 220—223° (из этилацетата) и 1,85 *г* **VII**, пикрат, т. пл. 201—202,5° (из этилацетата), хлорплатинат хлорметилата, т. пл. 244—247° (разл.), Au-соль иодметилата, т. пл. 167—169°. При перегонке **VIа**, **VIб**, **VIг** и иодгидрата **VIв** (180—200°/10—20 *мм*) получен **V**. Основание **VIв** перегонялось без разложения при 250—280°/30 *мм*. Т. Д.

3820. Аномальные реакции Ульмана. Несимметричная конденсация 2,6-дибром-4-нитроиодбензола. **Карлин, Суэйкон** (Anomalous Ullmann reactions. The unsymmetrical coupling of 2,6-dibromo-4-nitroiodobenzene. Carlin Robert B., Swakon Edward A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 966—973 (англ.)

При нагревании 2,6-дибром-4-нитроиодбензола (I) с Cu образуются 2,2′,6,6′-тетрабром-4,4′-динитробифенил (II), 2,3′,6-трибром-2′-иод-4,5′-динитробифенил (III), 2,6-*бис*-(2,6-дибром-4-нитрофенил)- 4′ -нитроиодбензол (IV) и 3,5-дибромнитробензол (V). Строение II установлено восстановлением его в бензидин, а также известный 2,2′,6,6′-тетрабромбензидин (VI) и его диацетильное произв. (VII). Строение III установлено превращением через 2,3′,6-трибром-2′-иод-4,5′-диаминобифенил (VIII) и 2,3′,6-трибром-2′-иодбифенил (IX) в бифенил (X), а также через VIII, 2,3′,6-трибром-2′-иод-4,5′-диацетамидобифенил (XI), 3,4′-диацетамидобефинил (XII) в 3,4′-диаминобифенил (XIII). Строение XIII подтверждено синтезом из 3,4′-динитробифенила (XIV). Строение углеродного скелета IV подтверждено восстановлением его в соответствующий амин (XV), гидрогенолизом XV в 3,5-*бис*-(4-аминофенил)-анилин (XVI) и превращением XVI через трииод-*м*-терфенил (XVII) в *м*-терфенил (XVIII). Положение заместителей в IV определено сравнением триацетильного производного XVI (XIX) с в-вом, полученным из тринитротерфенила (XX). Образование III и IV происходит с участием атомов Br, несмотря на большую реакционную способность атома J, активированного к тому же *п*-NO_2-группой. Образование V объясняется гидрогенолизом I, причем дебромирования I не наблюдается. Разработан метод восстановления NO_2-группы в галоиднитросоединениях без гидрогенолиза галоида действием H_2 со скелетным Ni в C_6H_6 в присутствии небольшого кол-ва пиридина. Исходный I получен из 2,6-дибром-4-нитроанилина с выходом 84—88%. Смесь 100 *г* I, 65 *г* порошка Cu и 150 *г* песка нагревают с размешиванием до 180°, выдерживают 30 мин. при 210°, кипятят с C_6H_6 (4 × 500 *мл*) и р-р пропускают через Al_2O_3, удаляют C_6H_6, остаток экстрагируют ацетоном (100 *мл*) и охлаждают, получают смесь II, III и IV, которую возгоняют при 0,1 μ, при т-ре < 190° возгоняется II, при 190—235° III, в остатке IV. Из ацетонового маточного р-ра после отгонки р-рителя возгонкой выделяют смесь I и V (при < 140°/0,1 μ) и затем отгоняют V с паром; выход II 30,2%, т. пл. 174—175° (из CH_3OH), возгонкой (175°/10^{-5} *мм*) получают модификацию II, т. пл. 184,5—185,5°; выход III 19,4%, т. пл. 233—233,5° (из бзл.); выход IV 4,8%, т. пл. 388,5—390° (из хлорбензола); выход V 5,2%, т. пл. 103—105,5° (из CH_3OH). Не прореагировало 10,3% I. К кипящей смеси 2,5 *г* II, 200 *мл* C_6H_6 и 100 *г* активированного Fe периодически прибавляют при размешивании (24 часа) небольшое кол-во воды; из осадка в-во извлекают C_6H_6, получают VI, выход 81,8%, т. пл. 249—250°. Обработкой VI кетеном в C_6H_6 получают VII, т. пл. 337—339° (разл.; из водн. CH_3COOH). Аналогично III восстанавливают в VIII, выход 50%, т. пл. 250° (разл., из сп.). VIII также получают гидрированием III (скелетный Ni, C_6H_6, несколько *мл* пиридина, 3 *ат* H_2, 4 часа, 20°) с выходом 80%. Из VIII получают N,N′-дибензоильное производное, выход 30%, т. пл. 185° (разл.; из CH_3OH-бзл.) и [действием кетена в C_6H_6 или $(CH_3CO)_2O + H_2SO_4$] XI, вероятно, в двух модификациях, т. пл. 160—180° и 283—284° (из водн. CH_3COOH). Диазораствор, полученный из VIII, приливают по каплям к кипящему спирту, получают IX, выход 56,5% (считая на III), т. пл. 156,5—158° (из сп.). Гидрированием IX (в спирте, скелетный Ni, 3 *ат* H_2, 4 часа, 20°) получают X, выход 75%. Из 5,75 *г* XI и 1,5 *г* NaOH в 125 *мл* спирта гидрированием с 3 *г* скелетного Ni (3 *ат* H_2, 12 час., ~ 20°) получают XII, выход 74%, т. пл. 185—186,5° (из водн. CH_3COOH). Гидролизом XII водно-спирт. р-ром HCl получают хлоргидрат XIII, выход 99%, т. пл. 280° (разл.), который дает XIII, выход 48%, т. пл. 85,5—86,5° (возгонка при 90°/0,1 μ); N,N′-дибензоильное производное, выход 94%, т. пл. 223—224° (из абс. сп.); N,N′-*бис*-салицилиденовое производное (у авторов $C_{26}H_{20}N_2O_2$ вместо $C_{26}H_{20}N_2O_4$), т. пл. 148—149° (из бзл.-*н*-гептана). XIV получают нитрованием 4-ацетамидобифенила дымящей HNO_3 с последующим гидролизом и дезаминированием 3,4-динитро-4-аминобифенила (выход 78%) или нитрованием 3-нитробифенила (выход 34%), или конденсацией N-нитрозо-*м*-нитроацетанилида с $C_6H_5NO_2$ (выход 12,4%), т. пл. 187—188° (из бзл.-CH_3OH). Восстановлением (в C_6H_6, скелетный Ni, 3 *ат* H_2, 20°) XIV превращают в XIII, выделяемый в виде XII. Гидрируют IV аналогично III (в присутствии пиридина), получают XV, выход 57%, т. пл. 315° (разл., из бзл.-сп.); триацетильное производное (XXI), т. пл. 341—344° (разл., из водн. CH_3COOH). XV также получают восстановлением Fe и H_2O. Гидрируют 3,5 *г* IV (C_6H_6, скелетный Ni, 3 *ат* H_2, ~ 20°), продукт р-ции обрабатывают р-ром 0,85 *г* NaOH в 100 *мл* спирта и гидрируют (скелетный Ni, 3 *ат* H_2, ~ 20°) 12 час., получают XVI, выход 1,2 *г*. Диазотированием и обработкой NaJ XVI превращают в XVII ((выход 98%). При гидрировании XVII со скелетным Ni в спирте (70 *ат* H_2, 78°, 3 часа) образуется XVIII, выход 22%, т. пл. 86,5—87° (из CH_3OH после возгонки при 85°/0,1 μ). XVIII синтезируют из N-нитрозо-3-ацетамидобифенила (XXII) и C_6H_6, выход 35%. 1,3 *г* XXI гидрируют в присутствии 1 *г* NaOH (в 150 *мл* спирта, со скелетным Ni, 3 *ат* H_2, 12 час., ~20°), растворяют выделенный продукт р-ции в C_6H_6 и доацетилируют кетеном, получают XIX, т. пл. 315° (разл.; из водн. CH_3COOH). Конденсируя N,N′-динитрозо-1,3-диацетамидо-5-нитробензол с $C_6H_5NO_2$, синтезируют XX, т. пл. 263—268° (из целлосольва). Гидрированием XX с последующим ацетилированием получают XIX. Описан также синтез 3,3′-дифенилбифенила (выход 83%, т. пл. 84,5—86°) из 3-иодбифенила (т. кип. 164°/5 *мм*). А. Т.

3821. Нитрование 3-оксибифенила. **Колберт, Фокс, Матушак** (Nitration of 3-hydroxybiphenyl. Colbert J. C., Fox Daniel W. Matuszak Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2447—2450 (англ.)

При нитровании 3-оксибифенила (I) (см. J. Amer. Chem. Soc., 1938, 59, 112) одновременно образуются все 7 возможных нитропроизводных с NO_2-группами в фенольном ядре: 4-нитро-(II), 2-нитро-(III), 6-нитро-(IV), 4,6-динитро-(V), 2,4-динитро-(VI), 2,6-динитро-(VII) и 2,4,6-тринитро-3-оксибифенил (VIII). Наряду с II—VIII в реакционной смеси всегда присутствуют следы 4,X,X-тринитро-3-оксибифенила (IX), т. пл. 212°. Изменение условий нитрования: т-ры, р-рителя (лед. CH_3COOH, диоксан, CH_3NO_2) или конц-ии HNO_3 оказывает значительное влияние на относительный выход продуктов р-ции, однако не приводит к полному исчезновению хотя бы одного из них. Проведено подтверждение строения IV—VIII, не описанных в литературе. IV—VIII при окислении CrO_3 в водн. CH_3COOH образуют C_6H_5COOH. Следовательно, NO_2-группы находятся в фенольном ядре. Строение IV подтверждено переведением V в IV путем метилирования V, парц. восстановления, дезаминирования и деметилирования. При этом по аналогии с динитрофенолом (Auwers K., Röhrig H., Ber., 1897, 30, 995) принимается, что NO_2-группа восстанавливается в орто-положении к OH. Дополнительным подтверждением строения IV

служит то, что IV при дальнейшем нитровании дает V и VII, но не VI. Строение V доказано превращением его в 4,6-динитро-3-аминобифенил (X) и дезаминированием X до известного 2,4-динитробифенила (XI). Чтобы показать различие между V и VI, который, так же как и V, может дать XI при этих же превращениях, VI переведен в IV, как описано выше. Кроме того, различие между V и VI подтверждается результатами нитрования II, III и IV: II и IV с высоким выходом превращаются в V, в то время как из III ни в каких условиях не образуется V. Структура VI установлена тем, что VI получен нитрованием II и III, но не может быть получен из IV. Строение VII следует из того, что он образуется из III или IV, но не из II; II—VIII подвергнуты дальнейшему нитрованию. При этом установлено, что из II или IV образуется смесь V, VI и VIII, из IV — смесь V и VIII (с конц. HNO_3) или V и VII (с дымящей HNO_3), из III — смесь VI, VII и VIII, а V—VII при нитровании дают один и тот же VIII. Образование VIII из II—VII служит подтверждением его строения. IX при окислении CrO_3 образует *n*-$NO_2C_6H_4COOH$. Это указывает на то, что одна NO_2-группа находится не в фенольном ядре. Положение остальных NO_2-групп в IX не установлено. Для II и VII определены ИК-спектры (значения не приведены). Разделение II—IX осуществляется хроматографированием на синтетич. силикате магния (магнезол) из C_6H_6. Мощность колонки 2,5 × 50 *см* составляет от 3—5 *г* для мононитро-до 25 *г* для тринитропроизводных. В-ва вымываются C_6H_6 в порядке II—VII, IX, VIII. После вымывания II к C_6H_6 добавляют петр. эфир для более четкого разделения III и IV. V, образующий отдельную оранжево-желтую полосу, удаляют или дальнейшим пропусканием C_6H_6, или обработкой адсорбента на фильтре спиртом. После этого, VI—VIII перемещают в нижнюю часть колонки 0,5—1,0%-ным р-ром CH_3COOH в C_6H_6 и затем вымывают C_6H_6. Большую часть VI получают в чистом виде непосредственно выпариванием р-ра в C_6H_6. Следующую фракцию, содержащую смесь VI и VII, собирают отдельно и концентрируют. Добавлением петр. эфира осаждают VII; VI остается в р-ре. VII, оставшийся в колонке, вымывают C_6H_6. Затем, 5%-ным р-ром CH_3COOH в C_6H_6 удаляют последовательно IX и VIII. В большинстве случаев в-ва выделяют из р-ра упариванием в присутствии небольшого кол-ва CH_3COOH. Для отделения от неорганич. в-в сухой остаток растворяют в C_6H_6 и снова упаривают. В тех случаях, когда после хроматографирования получаются очень разб. р-ры, их пропускают через короткую колонку с CaO. Для выделения фенолов в свободном виде адсорбент растворяют в разб. HCl. Р-ры II—IX для хроматографирования готовят экстрагированием C_6H_6 реакционной смеси, разб. водой. Если в качестве р-рителя при нитровании применяют лед. CH_3COOH, то бензольный экстракт для удаления CH_3COOH упаривают несколько раз при добавлении C_6H_6, толуола или петр. эфира. Для получения II—IV к 0,01 моля I в 17 *мл* CH_3NO_2 по каплям при 2—4° прибавляют 0,008 моля (0,34 *мл*) дымящей HNO_3. Смесь выдерживают 12 час при охлаждении. Затем, как описано выше, готовят р-р в 50 *мл* C_6H_6 и хроматографируют на магнезоле (колонка 3,5 × 60 *см*); выход II 30%, т. пл. 104—105° (из сп.); *n*-нитробензоат (A), т. пл. 157°; 3,5-динитробензоат (Б), т. пл. 199°; выход III 28%, т. пл. 85—86° (из бзл.); A, т. пл. 196°; 2,4-динитрофениловый эфир (В), т. пл. 165°; выход IV 23%, т. пл. 57—58° (из бзл.); A, т. пл. 135°. Если для р-ции берут 0,015 моля HNO_3, то выход III 21%, а IV 30,75%. При использовании 0,033 моля HNO_3 выделить IV не удалось. Если р-цию ведут с 0,011 моля HNO_3 в диоксане (15°) или в CH_3COOH (2—4°), то выход II 20 и 21,5%, а III 11 и 10% соответственно. Для получения V 0,015 моля конц. HNO_3 в 3 *мл* CH_3COOH прибавляют к 0,005 моля I в 5 *мл* CH_3COOH. Через 1 час (∼ 18°), как обычно, готовят р-р в C_6H_6 для хроматографирования, при этом нерастворившуюся часть V собирают отдельно. Общий выход V 39%, т. пл. 176—178° (из бзл.); бензоат, т. пл. 157°. К 0,005 моля I в 8 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,010 моля (0,42 *мл*) конц. HNO_3, смесь выдерживают 1 час (∼ 18°) и, как обычно, получают VI, выход 12.5%, т. пл. 126—127° (из бзл.), бензоат, т. пл. 127°; кроме VI образуются также II—V и VII—VIII. Применение дымящей HNO_3 в CH_3NO_2 не повышает выход VI; получен также действием дымящей HNO_3 на II (выход 50%) или конц. HNO_3 на III (29,7%) в CH_3COOH. Оптимальные условия для получения VII: 0,005 моля I, 0,012 моля конц. HNO_3, 6,4 *мл* CH_3COOH, т-ра ∼ 18°; выход VII 40%, т. пл. 214°; бензоат, т. пл. 162°. При использовании дымящей HNO_3 выход VII 36%. VII образуется также при действии дымящей HNO_3 на III (выход 35,8%) и IV (38%). К 10 *г* I в 200 *мл* CH_3COOH прибавляют 12 *мл* дымящей HNO_3 в 30 *мл* CH_3COOH. Смесь выдерживают 2 часа при ∼18° и 2 часа при ∼100°, выливают в равный объем кипящей воды и получают VIII, который очищают (без хроматографирования) перекристаллизацией из спирта, выход 80%, т. пл. 168—170°; A, т. пл. 145°, B, т. пл. 212° Если берут конц. HNO_3 то при соотношении HNO_3: I равном 1 : 1, выход VIII 2,7%, а при соотношении, равном 3,25 : 1,0, выход 7,7% Выходы VIII в %, получаемые при нитровании II—VII, соответственно равны: 4,5, 17,8, 38, 44, 37, 57. V метилированием с помощью N-метил-N-нитрозо-N′-нитрогуанидина в р-ре KOH (McKay A. F., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1974) переводят в 4,6-динитро-3-метоксибифенил (XII), выход 90%, т. пл. 148° (возогнан). 0,033 моля XII в 500 *мл* спирта восстанавливают с помощью 0,039 моля Na_2S_2 (Verkade P. E. и др., Recueil. trav. chim., 1946, 65, 346). Полученный амин в HCl (к-те) диазотируют, а затем дезаминируют добавлением 50 *мл* 30%-ного р-ра H_3PO_2. Через 24 часа (5°) приливают воду и C_6H_6 извлекают 6-нитро-3-метоксибифенил (масло после отгонки C_6H_6). Последний гидролизуют нагреванием (48 час., ∼ 100°) с 40 *мл* смеси $(CH_3CO)_2O$ и 48%-ной HBr (1 : 1), добавляют воду и C_6H_6, из р-ра в C_6H_6 извлечением 5%-ным NaOH с последующим подкислением выделяют IV, который очищают хроматографированием из р-ра в C_6H_6, вымывая среднюю (из трех) полосу, выход 7% (в расчете на V), т. пл. 57—58°. 0,008 моля V нагреванием (запаянная трубка, 180°, 25 час.) с 0,08 моля мочевины превращают в X. Не вошедшую в р-цию мочевину удаляют горячей водой, а V щелочью; выход X 62,5%, т. пл. 137° (возогнан). 0,001 моля X в 3 *мл* лед. CH_3COOH диазотируют, прибавляя к 0,001 моля $NaNO_2$ в 3 *мл* конц. H_2SO_4 (р-ция заканчивается через 2 часа при ∼18°), и затем дезаминируют добавлением 2 *мл* р-ра H_3PO_2. После прибавления воды верхний водн. слой сливают, масло промывают водой и растворяют в C_6H_6. Полученный р-р высушивают Na_2SO_4 и хроматографируют, используя колонку 1 × 6 *см* с магнезолом. Образуются темно-красная и желтая полосы. Желтую полосу вымывают C_6H_6 и после испарения C_6H_6 получают XI, который промывают гептаном и перекристаллизовывают из CH_3OH, выход 25%, т. пл. 110°. В. З.

3822. Улучшенный синтез бензилиден-*бис*-ацетамида и подобных соединений. Полсон, Мерсеро (Improved synthesis of benzylidenebisacetamide and related compounds. Paulson Mark C., Mersereau Mark J.). Trans. Illinois State Acad. Sci., 1955, **47**, 94—96 (англ.)

Конденсация алифатич. или ароматич. альдегидов с амидами обычно дает низкие выходы алкилиден- или

аллилиден-*бис*-амидов (I). Показано, что выход I по р-ции $RCHO + 2R'CONH_2 \rightarrow RCH(NHCOR')_2$ I + + H_2O может быть значительно увеличен применением азеотропной отгонки образующейся во время р-ции воды с р-рителями типа C_6H_6, толуола или ксилола. Р-ция не идет с альдегидами, содержащими фенольные группы. Предположено, что первая стадия механизма конденсации с образованием $RCH(OH)NHCOR'$ аналогична первой стадии р-ции Лейкарта [образование $RCH(OH)NHCHO$]. Образование небольшого кол-ва побочных высокоплавких продуктов р-ции объясняется разложением диформамидов при высокой т-ре. Смесь 0,1 моля альдегида, 0,2 моля ацетамида и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 48 час. в аппарате Сокслета, содержащем 50 *г* свежепрокаленного $MgSO_4$. По охлаждении I фильтруют, промывают небольшим кол-вом ацетона. Очищают кристаллизацией из спирта и сушат при 100° в вакууме. Таким образом конденсацией CH_3CONH_2 с соответствующими альдегидами получены следующие I (перечисляются I, исходный альдегид в скобках, выход I в %, т. пл. в °С): $C_2H_5CH(NHCOCH_3)_2$ (из C_2H_5CHO), 48, 183; *н*-$C_3H_7CH(NHCOCH_3)_2$ (из *н*-C_3H_7CHO), 49, 189,5; $C_6H_5CH(NHCOCH_3)_2$ (из C_6H_5CHO), 72, 239,5; *п*-$CH_3OC_6H_4CH \cdot (NHCOCH_3)_2$ (из *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$), 84,5, 224; $(C_4H_3O) - CH(NHCOCH_3)_2$ (C_4H_3O — α-фурил) (из фурфурола), 67, 206 (разл.); 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(NHCOCH_3)_2$ (из 3,4-метилендиоксибензальдегида), 43, 227—228 (разл.); $C_6H_5CH = CHCH(NHCOCH_3)_2$ (из $C_6H_5CH = CHCHO$), 33,6, 234; *м*-$O_2NC_6H_4CH(NHCOCH_3)_2$ (из *м*-$O_2NC_6H_4CHO$), 43,7, 236,8. При р-ции ванилина, салицилальдегида и глюкозы выходы I очень низки или равны нулю.

В. И.

3823. Новый способ получения N-замещенных *о*-фенилендиаминов. Лейн, Вильямс (A new route to N-substituted *o*-phenylenediamines. Lane E. S., Williams C.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1468—1470 (англ.)

Описан способ получения N-замещ. *о*-фенилендиаминов, основанный на р-ции C_6H_5Li (I) с бензо-2,1,3-тиадиазолами или их аналогами типа $N = C_6H_4 = NR$ (II), где R = S, Se или O. Из II (R = S) образуются $(C_6H_5)_2S$ (III) и N-фенил-*о*-фенилендиамин (IV), из II (R = Se) получают $(C_6H_5)_2Se$ (V) и IV, а из 4,7-диэтоксибензо-2,1,3-селенодиазола (VI) — V и диэтиловый эфир 2-амино-3-анилиногидрохинона (VII). Применение значительного избытка I не приводит к дальнейшему замещению в NH_2-группах *о*-диаминов, но II (R = O) дает с I $(NC_6H_5)_2NC_6H_4NHC_6H_5$-*о* (VIII) и немного дифенила (IX). Механизм р-ций II с I рассматривается как присоединение органич. остатка I к наиболее положительным атомам II и промежуточных продуктов, напр.: $\overset{+}{N}C_6H_4\overset{-}{N}O + I \rightarrow C_6H_5NC_6H_4N(Li)O \xrightarrow{I} LiO$ - $(C_6H_5)NC_6H_4NC_6H_5Li \xrightarrow{I} (C_6H_5)_2NC_6H_4N(C_6H_5)Li \rightarrow$ VIII; и аналогично из $\overset{+}{N}C_6H_4\overset{-}{N}S + I \rightarrow C_6H_5NC_6H_4N(Li)S \xrightarrow{I} C_6H_5S$ - $(C_6H_5)NC_6H_4NLi_2 \xrightarrow{I} (C_6H_5)_2S + C_6H_5(Li)NC_6H_4NLi_2 \rightarrow$ IV. Р-р 27,2 *г* II (R = S) в 100 *мл* эфира приливают при размешивании к р-ру 59 *г* I в 100 *мл* эфира в атмосфере N_2, приливают через 2 часа 100 *мл* воды, эфирный слой отделяют и упаривают, перегонкой смолообразного остатка, выделяют 36 *г* III, т. кип. 132—136° / 1 *мм*, 148,5—149,5° / 12 *мм*, n_D^{21} 1,6314, $n_D^{18,5}$ 1,635 (окисление H_2O_2 в лед. CH_3COOH дает дифенилсульфон, т. пл. 128°), и 27 *г* IV, т. кип. 138—140° / 0,5 *мм*, т. кип. 162—166° / 1 *мм*, т. пл. 79—80° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 115,5—117° (разл.). Аналогично при р-ции 18,3 *г* II (R = Se) с 29,4 *г* I выделяют V, т. кип. 120° / 2,5 *мм*, и 10 *г* IV. Нагреванием (1 час при 100°) равномолекулярных кол-в хлоргидрата диэтилового эфира 2,3-диаминогидрохинона с H_2SeO_3 получают с колич. выходом VI. Р-ция 6,4 *г* VI с 8,4 *г* I дает 5 *г* V, т. пл. 152—152,5°, и 2,5 *г* VII, т. пл. 77—79° (из сп.); моноперхлорат, т. пл. 153,5—155° (из CH_3COOH-эф.). Аналогично из 8,4 *г* II (R = O) с 42 *г* I получают 13 *г* VIII, выход 55%, т. кип. 226—230° / 2 *мм*, т. пл. 94,5—95,5° (из сп.) и немного IX.

О. Ч.

3824. Новый путь получения 2-амино-1-фенилпропандиола-1,3. Дорнов, Мюллер (Neuer Weg zur Darstellung des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1,3). Dornow A., Müller Arno), Angew. Chemie, 1955, 67, № 11, 303 (нем.)

ω-Нитроацетофенон или ω-бром-ω-нитроацетофенон (I) в присутствии слабо основных катализаторов конденсируют с CH_2O, затем восстанавливают в 2-амино-1-фенилпропандиол-1,3 (II) либо непосредственно действием $LiAlH_4$, либо лучше обходным путем через α-изонитрозо-β-ацетоксипропиофенон (III) или α-изонитрозо-β-оксипропиофенон (IV). IV получают взаимодействием продукта конденсации I и CH_2O с рассчитанным кол-вом $SnCl_2$. Полученный при этом β-хлор-α-изонитрозопропиофенон переводят в III, который омыляют в IV; III или IV переводят в II гидрированием над Pt. Стереоизомеры II выделяют в виде нерастворимых оксалатов.

Л. П.

3825. Аминокетоны и аминоспирты, производные дезоксибензоина. Матти, Рено (Amino-cétones et amino-alcools dérivés de la désoxybenzoine. Matti Jean., Reynaud Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 603—609 (франц.)

Для изучения фармакологич. свойств и их зависимости от строения, главным образом от расстояния между заместителями, синтезированы α-, β-, γ-, δ- и ε-аминокетоны и аминоспирты, производные дезоксибензоина (I), а именно, аминокетоны общей ф-лы $C_6H_5COCHRC_6H_5$ (II) и аминоспирты общей ф-лы $C_6H_5CHOHCHRC_6H_5$ (III), где R = NH_2 (IIа, IIIа), $N(CH_3)_2$ (IIб), $N(C_2H_5)_2$ (IIв), $N(CH_2CH_2)_2O$ (IIг), $CH_2N(CH_3)_2$ (IIд, IIIд), $CH_2N(C_2H_5)_2$ (IIе, IIIе), $CH_2N(CH_2CH_2)_2CH_2$ (IIж, IIIж), $CH_2N(CH_2CH_2)_2O$ (IIз, IIIз), $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (IIи, IIIи), $CH_2(CH_2)_2$-$N(C_2H_5)_2$ (IIк, IIIк), $CH_2(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ (IIл, IIIл). II получены восстановлением α-бензилмоноксима (IV) или действием аминов на бромдезоксибензоин (V) в бензольном р-ре. Уточнены условия синтеза α-фенилакрилофенона (VI), получаемого с выходом 85—90%, конденсацией 6 молей CH_2O с 1 молем I в присутствии 0,15 моля соды в спиртовой среде. Строение VI установлено восстановлением H_2 в присутствии скелетного Ni до 1,2-дифенилпропанола-1 (VII) и сравнением УФ-спектров. VI присоединяет Br_2, фенилгидразин и его производные; присоединением аминов к VI получены аминокетоны IIд, IIе, IIж и IIз. Общий способ получения III состоит в восстановлении II H_2 над скелетным Ni при нормальных т-ре и давлении (IIIд, IIIе, IIIж, IIIз, IIIи или $LiAlH_4$ (IIIа, IIIк, IIIл), выход 50%. Кроме того, получены амиды 4-диэтиламино-2-фенилмасляной и 4-диэтиламино-2-фенилвалериановой к-т, бензойнокислые эфиры аминоспиртов IIIд, IIIж и IIIи. IIа получен восстановлением IV $SnCl_2$ и HCl (к-той) в спирт. р-ре, т. пл. 137°; хлоргидрат, т. пл. 240° (из сп.). К 1 молю V приливают бензольный р-р 3 молей $(CH_3)_2NH$ при охлаждении, нагревают в запаянной трубке 3 часа при 100° и из остатка после удаления C_6H_6 извлекают эфиром IIб, выход 75%, т. пл. 55°, хлоргидрат, т. пл. 220° (из сп.). Аналогично получают IIв, выход 76%, т. кип. 168°/2,5 *мм*, и IIг, выход 70%, т. пл. 198° (разл.). Смешивают р-р 0,9 *г* соды в 60 *мл*

воды, 90 *мл* спирта и 28,5 *г* триоксиметилена, добавляют 30 *г* **I** и нагревают 2 часа при 100°, через 16 час. прибавляют 125 *мл* воды, нейтрализуют 1 н. HCl, извлекают эфиром и перегонкой выделяют **VI**, выход 85—90%, лакриматор, т. кип. 180—182°/10 *мм*, n_D^{23} 1,6038, d_{23}^{23} 1,100. **VI** с фенилгидразином дает продукт присоединения, разделяемый кристаллизацией на фракции, т. пл. 132° (предположительно фенилгидразон 1,3,4-трифенил Δ^2-пиразолин или 1,4,5-трифенил-Δ^4-пиразолин), 192 и 202°. Кипячением 0,5 *г* **VI**, 1 *г* 2,4-динитрофенилгидразина в 15 *мл* спирта и 2 *мл* конц. HCl получено в-во типа пиразолина, т. пл. 220—222° (из бзл.). Бромированием р-ра **VI** в $CHCl_3$ получено дибромпроизводное **VI**, т. пл. 89,5° (из изопропилового спирта). Восстановлением H_2 6,5 *г* **VI** в 50 *мл* C_6H_6 над скелетным Ni при 20°/760 *мм* и перегонкой выделяют 3,5 *г* **VII**, т. кип. 180—182°/14 *мм*, n_D^{18} 1,5778. Слабым нагреванием смеси **VII** с пиридином и $SOCl_2$ получают 1,2-дифенил-1-хлорпропан, т. пл. 139—140° (из сп.). Нагреванием 1 моля **VI** в 1,5-кратном кол-ве C_6H_6 с 1 молем $(CH_3)_2NH$ получают **IIд**, т. пл. 74° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 195° (разл., из абс. сп.); аналогично в р-ре эфира получают **IIж**, т. пл. 89,5° (из сп.), и **IIз**, выход колич., т. пл. 124° (из абс. сп.). Нагреванием 1 моля **VI** с 0,8 моля $(C_2H_5)_2NH$ 1,5 часа, нейтрализацией 1 н. HCl, упариванием в вакууме при т-ре не выше 30° получают хлоргидрат **IIе**, т. пл. 148° (из метилэтилкетона). Р-цией 3-диэтиламино-1-хлорпропана с цианистым бензилом получают нитрил 4-диэтиламино-2-фенилмасляной к-ты (**VIII** — к-та), выход 51%, т. кип. 167—169°/9,5 *мм*; из него нагреванием 1,5—2 часа в толуоле или ксилоле с C_6H_5MgBr получают **IIк**, выход 40%, т. кип. 175°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 150° (из сп.). Р-цией 115 *г* 1-бром-4-феноксибутана, 60 *г* цианистого бензила в 225 *мл* C_6H_6 и 20 *г* $NaNH_2$ получают 6-фенокси-2-фенилкапронитрил (**IX**), выход 76%, т. кип. 203°/2,5 *мм*, т. пл. 56° (из сп.). Р-цией эфирного р-ра 1 моля C_6H_5MgBr и 1 моля **IX** при 40° в бензольном р-ре и нагреванием 1 час при 100° получают 6-фенокси-1,2-дифенилгексанон-1 (**X**), выход 50%, т. пл. 72—73° (из сп.). Р-р 40 *г* **X** в 950 *мл* CH_3COOH кипятят 2,25 часа с 200 *мл* 66%-ной HBr, перегонкой выделяют 6-бром-1,2-дифенилгексанон-1 (**XI**), выход 85%, т. кип. 206—208°/0,4 *мм*, т. пл. 55° (из сп.). Из **XI** нагреванием 8 час. при 100° с 2,3 моля $(CH_3)_2NH$ и перегонкой получают **IIл**, выход 80%, т. кип. 186—188°/0,01 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 131° (из сп.-эф.). Восстановлением 8 *г* антиформы бензоиноксима в безводн. среде в 350 *мл* эфира с 2,9 *г* $LiAlH_4$ в токе N_2 при кипячении 4 часа и экстрагированием эфиром выделяют **IIIа**, выход 52%, т. пл. 165° (из абс. сп.); при восстановлении 3%-ной Na-амальгамой, выход 35%. Из бензольного р-ра 1 моля **IIIа** и 1,4 моля C_6H_5COCl получают N-бензоильное производное **IIIа**, т. пл. 235° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 252° (разл., из сп.). Восстановлением **IIд** в спирт. р-ре H_2 при 20°/760 *мм* над скелетным Ni получают **IIIд**, т. пл. 94,5° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 213° (разл., из сп.); хлоргидрат **IIIе**, т. пл. 129° (разл.); **IIIж**, т. пл. 94° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 263° (разл., из сп.); **IIIз**, т. кип. 189—190°/0,05 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 228° (разл., из сп.). Слабо кипятят 6,2 *г* **IIл** в 20 *мл* эфира с 0,21 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира, выливают в 75 *мл* 20%-ного р-ра виннокаменнокислого KNa и перегонкой выделяют **IIIк**, выход 85%, т. кип. 188°/0,1 *мм*; аналогично получают **IIIл**, выход 85%, т. кип. 194°/0,01 *мм*. Нагревают 61 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) 6 час. с 21 *г* нитрила **VIII**, перегонкой выделяют амид **VIII**, выход 85%, т. кип. 211°/11 *мм*, т. пл. 80° (из бзл.). Аналогично из нитрила 5-диэтиламино-2-фенилвалериановой к-ты (**XII** — к-та) получают амид **XII**, выход 90%, т. кип. 206°/11 *мм*, пикрат, т. пл. 184° (из сп.). Аналогично **IIи** (Matti J., Reynaud P., Bull. Soc. chim., 1951, **31**, 33) получают хлоргидрат 3-диметиламино-1,2-дифенил-1-пропилового эфира бензойной к-ты, т. пл. 158° (из сп.-эф.); также, но в присутствии пиридина, получают 3-(пиперидил-1)-1,2-дифенилпропиловый эфир бензойной к-ты, т. пл. 95° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров поглощения **I**, **VI** и полимера **VI** с т. пл. 110° (из. абс. сп.). Н. С.

3826. Синтезы с применением метил-β-хлорвинилкетона. I. Реакция метил β-хлорвинилкетона с ароматическими аминами. Иноуэ (メチル-β-クロルビニルケトンを用いる合成反應（第1報）メチル-β-クロルビニルケトンと芳香族アミン類との反應井上伍郎) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 7, 732—734 (япон.)

Метил-β-хлорвинилкетон (**I**) реагирует с анилином (**II**), *о*-нитроанилином или *о*-оксианилином, образуя в зависимости от условий р-ции метил-β-анилиновинилкетон (**III**), метил-β-*о*-нитроанилиновинилкетон (**IV**), метил-β-*о*-оксианилиновинилкетон (**V**) или соответственно анилы **III**, **IV** и **V**. К смеси р-ра CH_3ONa (из 1,2 *г* Na и 30 *мл* абс. CH_3OH) и 4,5 *г* **II** прибавляют по каплям 5 *г* **I** в 5 *мл* CH_3OH, через 1 час отгоняют CH_3OH и остаток перегоняют с водяным паром, получают **III**, выход 45%, т. пл. 103° (из CH_3OH). Аналогично синтезированы [перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH)]: **IV**, 75, 123—124; **V**, 75, 171—172. Смесь 2 *г* **II** и 1,5 *г* **I** в 10 *мл* CH_3OH оставляют на 12 час., добавляют р-р NaOH, получают анил **III**, выход 45%, т. пл. 181° (из CH_3OH). Аналогично получены (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °C): анил **IV**, 20, 135—136 (из бзл.-лигр.); анил **V**, 22, 163—164 (из ацетона). Л. Я.

3827. Синтез эфиров α-фенил β-арил-β-аминопропионовых кислот из гидрамидов и этилфенилацетата в присутствии безводного хлористого алюминия. Молов Н. М., Куртев Б. Й., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 2, 287—290

Взаимодействием гидробензамида (**I**), *п*-толилгидрамида (**II**) и *п*-анисгидрамида (**III**) с этиловым эфиром фенилуксусной к-ты (**IV**) в среде необезвоженного C_6H_6 и в присутствии безводн. $AlCl_3$ (1 моль на 1 моль **IV**) получены соответствующие эфиры α-фенил-β-арил-β-аминопропионовых к-т по схеме: $(ArCH=N)_2CHAr$ **I** — **III** $+ 2C_6H_5CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{AlCl_3} [\{C_6H_5CH(COOC_2H_5)CHArNH\}_2CHAr] \xrightarrow{HCl} 2HCl \cdot NH_2CHArCH(C_6H_5)COOC_2H_5 + ArCHO$. Для завершения р-ции необходимо нагревать реакционную смесь при подходящей т-ре. К р-ру 0,01 моля **I**, 0,02 моля **IV** в 5 *мл* необезвоженного C_6H_6 добавляют 0,02 моля $AlCl_3$, нагревают 2 часа при 70—75°, охлаждают, прибавляют 20 *мл* HCl (1 : 1); через 5—6 час. отделяют хлоргидрат этилового эфира α, β-дифенил-β-аминопропионовой к-ты (**V**), выход 56%, т. пл. 226—227° (из сп.). Аналогично р-цией **II** и **III** с **IV** получены хлоргидрат этилового эфира α-фенил-β-*п*-толил-β-аминопропионовой к-ты, выход 32%, т. пл. 224—225° (из сп.), и хлоргидрат этилового эфира α-фенил-β-*п*-анизил-β-аминопропионовой к-ты, выход 30%, т. пл. 235—236° (из сп.). Обработкой хлоргидратов р-ром Na_2CO_3 выделены соответствующие свободные эфиры β-аминокислот: этиловый эфир α, β-дифенил-β-аминопропионовой к-ты, выход ~91% (теор.), т. пл. 60—61° (из бзн.), этиловый эфир α-фенил-β-*п*-толил-β-аминопропионовой к-ты, выход ~80% (теор.), т. пл. 45—46° (из бзн.), и этиловый эфир α-фенил-β-*п*-анизил-β-аминопропионовой к-ты, выход ~85% (теор.), т. пл. 63—64° (из бзн.). Для под-

тверждения строения синтезированных в-в из **V**, щел. гидролизом получен хлоргидрат α, β-дифенил-β-аминопропионовая к-та и из него 5,6-дифенилдигидроурацил. Д. К.

3828. **Бигуанидные производные некоторых эфиров *n*-аминобензойной кислоты.** Каттапан, Верчеллоне (Derivati biguanidici di alcuni esteri dell'acido *p*. amminobenzoico. Cattapan Domenico, Vercellone Alberto), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 4, 345—348 (итал.)

В связи с тем, что некоторые производные бигуанида обладают гипотенсивной активностью (А) (Dowes, Mott, Brit. J. Pharm., 1950, 5, 65) действием дициандиамида (I) на хлоргидраты метилового (II) (выход 51%, т. разл. 380—400°), этилового (выход 61%, т. разл. 206—208°), *н*-пропилового (выход 83%, т. разл. 195—200°) и *н*-бутилового эфира *n*-аминобензойной к-ты (выход 58%, т. разл. 188—190°) синтезированы хлоргидраты метилового (III), этилового (IV), *н*-пропилового (V) и *н*-бутилового (VI) эфира *n*-бигуанидобензойной к-ты. Наибольшую А, равную А фенилбигуанида, проявил III. Хлоргидраты эфиров *n*-аминобензойной к-ты получены кипячением 12—18 час. р-ра этой к-ты в соответствующем спирте, насыщ. сухим HCl. Для получения III р-р 50 *г* II в 500 *мл* абс. спирта кипятят 6 час. с 22,5 *г* I; выход III 22%; после кристаллизации из смеси CH_3OH + вода (2 : 1) из 3%-ного водн. р-ра III нейтр-цией 0,5 н. NaOH выделяют свободное основание, т. пл. 172—173°. Аналогично III получены следующие в-ва (указан выход в %, т. пл. и т. пл. свободного основания в °С): IV, 36, 190—193 (обезвожен при 150°), 174—176; V, 23, 196—198, 164—165; VI, 13, 189—190, 138—140. Л. Я.

3829. **Синтез метиловых эфиров 4-амино- и 4-амино-4'-нитродифеновой кислоты.** Цукерман С. В., Литвиненко Л. М., Греков А. П., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 3, 341—343

Действием насыщ. р-ра HCl в CH_3OH на 4-амино-4'-нитробифенилдикарбоновую-2,2' (I), 4-аминобифенилдикарбоновую-2,2' (II) и *м*-аминобензойную (III) к-ты получены соответствующие метиловые эфиры (МЭ). К кипящему (предварительно нейтрализованному конц. NH_3) р-ру 6 *г* 4,4'-динитродифенилдикарбоновой-2,2' к-ты в 180 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 60 *мл* 1 *М* р-ра Na_2S_2 в водн. ~25%-ном CH_3OH. Нагревают 45 мин., подкисляют конц. HCl и упаривают почти досуха. Хлоргидрат I экстрагируют разб. HCl (1 : 1), выход 75%, т. разл. выше 350° (из разб. HCl). Добавлением к конц. водн. р-ру хлоргидрата I 2%-ного NH_3 осаждают свободную I, т. пл. 249—250°. Этерификацией I (безводн. CH_3OH, насыщ. HCl, 6 час. кипячения, затем выливание в 5%-ный водн. NH_3) получают МЭ I, выход 74%, т. пл. 165—166° (из CH_3OH). Этерификацией в аналогичных условиях получены МЭ II и МЭ III; выход МЭ II 72%, т. пл. 101—102° (из водн. CH_3OH; 1 : 1). МЭ III очищался через хлоргидрат. Свободное основание выделялось из р-ра хлоргидрата МЭ III обработкой водн. NH_3, выход почти колич., т. пл. 53—54° [из водн. CH_3OH; 1 : 1)]. С. Ц.

3830. **О реакции формальдегида с α-монофенилгидразонами β-производных глиоксаля.** Хан (O reakcji formaldehydu z α-monofenylohydrazonami β-pochodnych glioksalu. Hahn Witold E.), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 937—938 (польск.; резюме нем.)

Получение исходных в-в для синтеза аналогов хлормицетина из соединений общей ф-лы RCOCH = NNH-C_6H_5 (I). Соединение I при R = CH_3 получают действием соответствующих диазосолей на свободные β-кетокислоты (Japp F. R., Klingemann F., Liebigs Ann. Chem., 1888, 247, 190), при R=γ-пиридил нагреванием (70—80°) этилового эфира α-фенилазоизоникотинилуксусной к-ты с конц. р-ром K_2CO_3. При действии CH_2O на I в присутствии щел. катализаторов получены соединения общих ф-л RCOC(CH_2OH) = = $NNHC_6H_5$ (II) и RCOC(= $NNHC_6H_5$)CH_2C(=NNH-C_6H_5)COR (III). Приведены R, выход в % и т. пл. в °С для соответствующих I, II, III: CH_3, 90, 149—150; 65, 116—118; 10, 205—206; C_6H_5, 88, 113—115; 77, 126—128; 11, 245—246; γ-пиридил, 90, 173—175; 80, 204—205; —, —. Т. А.

3831. **О производных гидразина и гидроксиламина. Сообщение III. Новый метод превращения оснований Манниха в альдегиды.** Тезинг, Мюллер, Михель (Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, III. Mitteil. Eine neue Methode zur Überführung von Mannich-Basen in Aldehyde. Thesing Jan, Müller Alfred, Michel Gerd), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 1027—1037 (нем.)

Описанный ранее (РЖХим, 1955, 2082) способ алкилирования фенилгидроксиламина (I) основаниями Манниха $RCH_2N(CH_3)_2$ (II) с превращением полученных N,N-дизамещ. гидроксиламинов $C_6H_5N(OH)CH_2R$ (III) через фенилнитроновые соединения RCH= NOC_6H_5 (IV) в альдегиды RCHO (V) авторы распространили на II, полученные из кетонов и фенолов (для I — V: а R = $C_6H_5COCH_2$—; б R = 2-оксоциклогексил; в R = 2-окси-α-нафтил) в свободном виде или в форме четвертичных оснований. Образование III также из I и фенилвинилкетона (VI) авторы считают доказательством того, что р-ция проходит через стадию отщепления $(CH_3)_2NH$ от IIа с образованием VI. Из IIа и $(CH_3)_2SO_4$ в абс. эфире при ~ 20° количественно образуется триметил-(3-оксо-3-фенилпропил)-аммонийметилсульфат (VII), т. пл. 151—152° (из сп.), который при действии KJ дает иодметилат IIа, т. пл. 214— 215° (из CH_3OH). К р-ру 0,01 моля VII и 0,01 моля I в 10 *мл* 2 н. CH_3COOH и 20 *мл* воды прибавлено 20 *мл* 2 н. NaOH, затем 10 *мл* воды, через 15 мин. отделяют IIIа, выход 100%, т. пл. 125—126° (из 80%-ного сп.). Аналогично из 0,006 моля иодметилата IIб и 0,0066 моля I, 20 *мл* воды, 3,5 *мл* 2 н. CH_3COOH и 18 *мл* 1 н. NaOH получен IIIб, выход > 90%, т. пл. 105° (из циклогексана). IIIа и IIIб получены также нагреванием (5 час., 40°) свободных IIа или IIб с эквимолекулярным кол-вом I в спирте, выход соответственно 80 и 85%. 0,01 моля 2-нитро-1,3-*бис*-(диметиламино)-пропана с 0,02 моля I в тех же условиях дают 2-нитро-1,3-*бис*-(фенилгидроксиламино)-пропан, выход 41%, т. пл. 116° (из CCl_4). IIIа получен также конденсацией 2,64 *г* VI и 2,20 *г* I в 8 *мл* спирта (15 мин., ~20°), выход 95,4%. Из р-ра 0,05 моля IIIа в 350 *мл* $CHCl_3$ после встряхивания 25 мин. с 0,1 моля $K_3Fe(CN)_6$ и 0,1 моля $NaHCO_3$ в 180 *мл* воды выпадают кристаллы IVа, т. пл. 156,5° (из сп.), выход 82%. IIIб (0,015 моля в 75 *мл* $CHCl_3$) при аналогичной обработке осадка не дает: после испарения $CHCl_3$ в вакууме при 40°, растворения в 35 *мл* спирта выпало в-во $C_{26}H_{28}O_4N_2$, т. пл. 203° (из этилацетата), выход 13,7% (это в-во образуется с выходом 65%, если окислитель брать в избытке), из маточного р-ра выделяют IVб (масло, с $C_6H_5NH_2$ при 80° дает анил Vб, т. пл. 152,5—154° (из сп.). Дегидрирование IIIа проведено также H_2O_2 (2,0 *г* IIIа, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 0,7 *мл* пергидроля, ~20°, при охлаждении до 10° через 1 час выпадает 0,4 IVа). Из Na-соли формилацетофенона и I также получается IVа. Р-р 0,01 моля IIв и 0,01 моля I в 15 мл. спирта нагревают при 40° в токе N_2, 2 раза добавляют по 5 *мл* спирта, остатки которого затем удаляют в вакууме, получено 69,5% смеси IIIв и IVв (т. пл. 118—135°), превращающейся при кипячении (3 часа) в CCl_4 (0,64 *г* в 30 *мл*) в нитрон IVв, выход 60%, т. пл. 149—149,5° (из CCl_4), который получен также из Vв и I (нагревание 2 часа в сп.). 0,01 моля метилфенилскатиламина (не-

очищ. продукт из индола, CH_2O и метиланилина, т. пл. 80—83°) нагревают 3 часа при 40° с 0,02 моля **I** в 50 *мл* спирта, добавляют 4 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 20 *мл* 2 н. NaOH, после кипячения (1 час) еще 160 *мл* 2 н. NaOH и отгоняют с водяным паром. Остаток после охлаждения, нейтр-ции лед. CH_3COOH дает β-индолальдегид, выход 55%, т. пл. 194—195° (из воды). Смесь 300 *мг* **IVa**, 50 *мл* $HCONH_2$, 40 *мл* 5 н. H_2SO_4 подвергают вакуум-перегонке с паром при 55—60°, после отгонки 170 *мл* добавляют по 30 *мл* 5 н. H_2SO_4. Из 680 *мл* дистиллата **Va** осажден в виде анила, выход 85,8%, т. пл. 137—138°. Смесь 0,25 *г* **IVв**, 20 *мл* CH_3OH, 50 *мл* 2 н. NaOH кипятят 15 мин., примеси отгоняют с водяным паром, получают **Vв**, т. пл. 80—81° (из эф.). Строение **IIIa** и **IIIб** доказано их перегруппировкой при действии 10%-ной H_2SO_4 (соответственно при 70 и 20°) в сульфат N-(3-оксо-3-фенилпропил)-*n*-аминофенола (**VIII**), т. пл. 172—173° (разл., из CH_3OH), и N-(2-оксоциклогексил (1)-метил)-*n*-аминофенол, т. пл. 101—102° (из бзл.-циклогексана). 0,002 моля сульфата **VIII** в 200 *мл* воды и 0,003 моля активного PbO_2 (Kuhn R., Hammer I., Chem. Ber., 1950, **83**, 413) нагревают ½ час при 50—55°, получают хлоргидрат ω-аминопропиофенона, выход 30%, т. пл. 124—126°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40061. В. П.

3832. Полиазобензолы. II. Синтез и ультрафиолетовые спектры поглощения полиазобензолов, содержащих нитро-, амино- и оксигруппы. Уэно, Акиёси (Polyazobenzenes. II. Synthesis and ultraviolet absorption spectra of polyazobenzenes containing nitro, amino and hydroxyl grups. Ueno Keihei, Akiyoshi Saburo), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3667—3670 (англ.)

Для изучения влияния заместителей на спектры поглощения *n*-полиазобензолов (ПБ) синтезированы ПБ, содержащие нитро-, амино- и оксигруппы, а также некоторые полиазостильбены (АС). ПБ получали конденсацией *n*-нитронитрозобензола (**I**) с аминосоединениями с последующим восстановлением нитрогруппы или сочетанием диазосоединений с фенолами; АС—конденсацией **I** или нитрозобензола (**II**) с *транс*-4-аминостильбеном (**III**) в лед. CH_3COOH. Ввиду способности азобензолов (АБ), содержащих в пара-положении амино- и оксигруппы, к фототропии, все измерения проводились быстро и в темноте. В УФ-спектрах поглощения *n*-замещ. и незамещ. ПБ в C_6H_6 наблюдаются сильная (K) и слабая (R) полосы в области 200—600 *mμ*; у высших гомологов слабая полоса маскируется сдвинутой в длинноволновую сторону сильной полосой. Батохромное влияние пара заместителей убывает в ряду в следующем порядке: $NH_2 > OH > NO_2$. В спирт. р-ре наблюдается батохромный сдвиг по сравнению с бензольным р-ром, вероятно, из-за образования водородной связи. Спектры АС сходны со спектрами ПБ. Смешивают горячий р-р 3,8 *г* 4-амино-АБ в 20 *мл* лед. CH_3COOH с 3,2 *г* **I** в 20 *мл* лед. CH_3COOH и получают 4,2 *г* 4-фенилазо-4′-нитро-АБ (**IV**), оранжевые кристаллы, т. пл. 223,5—224,5° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс}$ 376 *mμ* (ε 44100); аналогично получают **IV** из 4-нитро-4′-амино-АБ и **II**; 2 *г* **IV** в 20 *мл* спирта нагревают 15 мин. при 100° с 5 *мл* 30%-ного NaSH в 5 *мл* воды, получают 1 *г* 4-фенилазо-4′-амино-АБ, оранжевые кристаллы, т. пл. 186—187° (из толуола), $\lambda_{макс}$ 416 *mμ* (ε 39 000). Аналогично получены 4-фенилазо-4′-*n*-нитрофенилазо)-АБ, коричневые кристаллы, т. пл. 272,5—273°, $\lambda_{макс}$ 399 *mμ* (ε 64 100); 4-фенилазо-4′-(*n*-аминофенилазо)-АБ, т. пл. 231—232° (из толуола), $\lambda_{макс}$ 428 *mμ* (ε 49100). 1,4-*бис*-(*n*-нитрофенилазо)-бензол (**V**), красно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 253—254° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс}$ 377 *mμ* (ε 48 300); 1,4-*бис*-(*n*-аминофенилазо)-бензол, красно-фиолетовые иглы, т. пл. 255—256° (из ксилола), $\lambda_{макс}$ 430—432 *mμ* (ε 45 600). Сочетанием 0,4 *г* диазосоединения из 4-нитро-4′-амино-АБ в водно-пиридиновом р-ре (1 : 1) с 0,2 *г* фенола получают 0,42 *г* 4-(*n*-нитрофенилазо)-4′-окси-АБ (**VI**), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 253—254° (из $C_6H_5NO_2$); восстановлением **VI** получают 4-(*n*-аминофенилазо)-4′-окси-АБ (**VII**), темнокоричневые кристаллы, т. пл. 217—218° (из абс. сп.), $\lambda_{макс}$ 418—420 *mμ* (ε 42000). Конденсацией **II** с **VII** в лед. CH_3COOH получают 4-фенилазо-4′-*n*-оксифенилазо)-АБ, темнокоричневые кристаллы, т. пл. 222—224° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс}$ 400—401 *mμ* (ε 49500). Конденсацией **I** с **VII** и последующим восстановлением получают 4-(*n*-аминофенилазо)-4′-(*n*-оксифенилазо)-АБ, темнокоричневые кристаллы, т. пл. 253—254° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ 438 *mμ* (ε 52 500). Сочетанием стехиометрич. кол-в фенилдиазония с *n*-толилазофенолом получают 2-фенилазо-4-(*n*-толилазо)-фенол [коричневато-желтые кристаллы, т. пл. 135—136° (из сп. + CH_3COOH; 1 : 1), $\lambda_{макс}$ 434 и 348 *mμ* (ε 45 000)] и 2,6-*бис*-(фенилазо)-4-(*n*-толилазо)-фенол, коричневые кристаллы, т. пл. 207—208° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс}$ 434—438 *mμ* и 344—345 *mμ* (ε 11200 и 56500). Из **III** получают 4-стирил-АБ [светлокоричневые кристаллы, т. пл. 191° (из лед. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 372—374 *mμ* (ε 34 000)] и 4-стирил-4′-фенил-АБ, коричневые кристаллы, т. пл. 213—215° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс}$ 394—395 *mμ* (ε 52 000). Кроме того, определены $\lambda_{макс}$ в *mμ* и ε спектров поглощения следующих азосоединений (указано в-во, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ / ε): 4-нитро-АБ, 134—135, 425—426 / 900 и 338 / 25800; 4-амино-АБ, 123—124, 378 / 24 000; 4,4′-динитро-АБ, 221—222°, 472 / 600 и 338 / 26 800; 4,4′-диамино-АБ, 248—249, 397 / 28500; 4-окси-АБ, 153,5—154,0, 440—442 / 800, 346 / 25000; 4-амино-4′-окси-АБ, 185—186, 379—380 / 28800; 4,4′-*бис*-(*n*-нитрофенилазо)-АБ, 282—283°, 402—404 / 67000; 4,4′-*бис*-(*n*-аминофенилазо)-АБ, 295—296, 448 / 51000; 4-(*n*-оксифенилазо)-АБ, 184—185, 383 / 40800; 2-окси-АБ, 81—82°, 386—387 / 9800 и 326—327 18800; 2,4-*бис*-(фенилазо)-фенол, 130—131, 342—343 / 43300; 2,4,6-*трис*-(фенилазо)-фенол, 216—216,5, 342/ 55100; 4-(*n*-толилазо)-фенол, 150—150,5 434 / 1100, 350 / 28600; 2-(*n*-толилазо)-4-фенилазофенол, 118—119, 351 / 45600; 2,4-*бис*-(*n*-толилазо)-фенол, 169—170, 351—353 / 47600. И. К.

3833. Эфиры карбаминовых кислот. II. Реакции 2,4-толилендиизоцианата. Гейлорд, О'Брайен (Carbamates. II. Reactions of 2,4 di-isocyanatotoluene. Gaylord Norman G., O'Brien John J.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 3, 218—219 (англ.)

Исследована р-ция присоединения спиртов и фенолов к 2,4-толилендиизоцианату (**I**): $CH_3C_6H_3(NCO)_2 + 2ROH \rightarrow CH_3C_6H_3(NHCOOR)_2$ (предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40064). Простые спирты реагируют быстро и продукты их присоединения легко очищаются. Р-ция с фенолами требует катализатора — триэтиламина, р-рителя и низкой т-ры для избежания образования мочевины. Дикарбаматы, полученные из *трет*-C_4H_9OH, были загрязнены производными мочевины и трудно очищались. Р-ция проведена двумя методами: с р-рителем (А) и без р-рителя (Б). По методу А смесь 1 моля **I** и 3 молей спирта нагревалась на паровой бане 30 мин. По методу Б смесь 1 моля **I**, 3 молей спирта или фенола и 100—200 *мл* толуола готовили при 5—10° и оставляли на 12 час. при ~ 20°. В случае применения фенолов добавлялось несколько капель триэтиламина. Получены следующие дикарбаматы общей ф-лы $CH_3C_6H_3(NHCOOR)_2$ (перечисляют-

ся R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 89, 171,0; C_2H_5, 92, 136,5; $(CH_3)_2CH$, 90, 136,0; $C_{12}H_{25}$, 84, 86,0; *втор*-C_4H_9, 75, 93,0; *трет*-C_4H_9, 74, 148; C_6H_5, 87, 137,0; *м*-ClC_6H_4, 76, 120,5; *о*-ClC_6H_4, 82, 160,0; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 80, 162,0. И. Л.

3834. О дифенилдульцине. Рунти, Доминиц (Sulla dulcina rifenilica. Runti Carlo, Dominitz Enrichetta), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 4, 309—313 (итал.)

В продолжение прошлой работы (Ann. Triestini., Ser. II, 1952—1953, 22—23) с целью расширения предыдущих исследований относительно .применимости правила Анджели (принцип винилогии) (см. Colonna M., Runti C., Ann. Chim., 1951, **41**, 739) для случая *n*-этоксифенилмочевины (дульцина) синтезирована *n*-этоксидифенилмочевина (**I**), которая оказалась практически безвкусной. Суспензию 17,65 *г* 4-этокси-4'-ацетаминодифенила в 160 *мл* спирта и 106 *мл* конц. HCl кипятят 4,5 часа, получают хлоргидрат 4-этокси-4'-аминодифенила, выход 96,2%, т. пл. ~280° (разл., из сп.); действием на спирт. р-р хлоргидрата NaOH выделяют 4-этокси-4'-аминодифенил (**II**), выход 90%, т. пл. 135—136° (из сп.). 7,7 *г* **II** в миним. кол-ве лед. CH_3COOH при 30° смешивают с 5,77 *г* KCNO, получают **I**, т. пл. 170° (из CH_3OH). 3 *г* **II** сплавляют при 130—140° с 3 *г* мочевины (2 часа), выделяют дигидрат ди-(4-этоксидифенил)-мочевины, т. пл. 313° (из водн. пиридина). К смеси 10 *г* хлоргидрата **II**, 20 *мл* диметиланилина и 170 *мл* абс. спирта добавляют 4,7 *мл* этилового эфира хлоругольной к-ты, кипятят 30 мин., выпаривают до $^1/_3$ объема, выливают в 1 н. HCl, получают этиловый эфир 4-этоксидифенилкарбаминовой к-ты, выход 72%, т. пл. 146° (из сп.). Л. Я.

3835. Реакция Фриделя — Крафтса с некоторыми β-хлорэтилсоединениями. Кламан, Берч (Friedel—Crafts-Reaktionen einiger β-Chloräthyl-Verbindungen. Klamann Dieter, Bertsch Helmuth), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1226—1233 (нем.)

Конденсацией (β-хлорэтил)-*n*-толилсульфида (**I**) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ (соотношение молей 1 : 18 : 1) образуется β-фенетил-*n*-толилсульфид (**II**) с выходом 87%. **II** идентифицирован окислением в известный сульфон. При работе с каталитич. кол-вами $AlCl_3$ превращение идет незначительно. Та же р-ция при соотношении молей 1 : 11 : 0,2 дала небольшое кол-во **II** и в-во $C_{16}H_{18}S_2$, идентифицированное с 1,2-ди-*n*-толилмеркаптоэтаном, полученным из **I** и *n*-тиокрезола. Аналогично **II** из (β-хлорэтил)-фенилсульфида (**III**) получено 10,6% β-фенетилфенилсульфида (**IV**) и немного 1,2-дифенилмеркаптоэтана. Повидимому, образуется труднорастворимый в C_6H_6 комплекс **III** и $AlCl_3$. Из (β-хлорэтил)-*н*-бутилсульфида (**V**) в оптимальных условиях получен *н*-бутил-β-фенетилсульфид (**VI**), выход 37,6%. На примере **I** и **V** показано, что заметное превращение достигается лишь с эквимолярным кол-вом $AlCl_3$. Указана зависимость выходов от времени р-ции и конц-ии. По способности конденсироваться с C_6H_6 сульфиды могут быть расположены в ряд **I** > **V** > **III**. Соответствующие сульфидам эфиры не конденсируются с C_6H_6 в заметных кол-вах. Здесь частично происходит выделение HCl (газа) и образуются виниловые эфиры. Показано, что с соответствующими сульфонами конденсация идет значительно хуже. Исходя из того, что конденсация сульфидов идет лишь с эквимолекулярным кол-вом $AlCl_3$ и при этом не наступает изомеризация, а для эфиров нормальная конденсация не происходит, авторы заключают, что р-ция идет через образование этиленсульфониевого комплекса $[\overline{CH_2CH_2\overset{+}{S}}R]$-$AlCl_4^-$. Получение **I**, **III**, **V** см. РЖХим, 1955, 40114. Р-р **I** в C_6H_6 прибавляли по каплям к смеси C_6H_6 и $AlCl_3$, нагревали до кипения, охлаждали, смешивали с HCl (к-той), экстрагировали C_6H_6, перегонкой выделен **II**, т. кип. 182—185°/11 *мм*, n_D^{20} 1,6001; аналогично получены: **IV**, т. кип. 178—181°/11 *мм*, n_D^{20} 1,6060; **VI**, т. кип. 138—139°/10 *мм*, 145°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5278. А. Т.

3836. *n*-Нитрофенил-*n*-ацилфенилсульфиды и родственные соединения. Шмант, Левитт (*p*-Nitrophenyl *p*-acylphenyl sulfides and related compounds. Szmant H. Harry, Levitt George), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5459—5461 (англ.)

Синтезированы *n*-нитрофенил-*n*-ацилфенилсульфиды (**I**), где ацил = CH_3CO (**Ia**) или *н*-$C_{12}H_{25}CO$ (**Iб**) р-цией хлорангидрида *n*-(4-нитрофенилмеркапто)-бензойной к-ты (**II**, **III** — к-та) с диалкил-Cd. Восстановлением NO_2-группы получают соответствующие аминосульфиды, а окислением сульфидов — сульфоны. **III** получают действием диазотированной *n*-аминобензойной к-ты (**IV** — к-та) на *n*-нитротиофенол (**V**) в щел. среде в условиях, предотвращающих окисление **V** атмосферным O_2 или избытком HNO_2. **I** не могут быть получены ацилированием фенил-*n*-нитрофенилсульфидов в условиях р-ции Фриделя — Крафтса, а также нитрованием фенил-*n*-ацилфенилсульфидов. В последнем случае происходит окисление сульфида; так, напр., *n*-фенилмеркаптостеарофенон превращается в фенил-*n*-карбэтоксифенилсульфоксид. Легко гидролизующийся *трет*-октил-*n*-(4-аминофенилсульфонил)-бензамид (**VI**) получен каталитич. гидрированием N-*трет*-октил-*n*-(4-нитрофенилсульфонил)-бензамида (**VII**) в безводн. среде. 29,3 *г* **II** в C_6H_6 прибавляют к $(CH_3)_2Cd$ (из 45,5 *г* $CdCl_2$ CH_3J и 9,7 *г* Mg) в C_6H_6, кипятят 3 часа, смесь разлагают 10%-ной H_2SO_4, через несколько часов бензольный слой промывают 10%-ной H_2SO_4, водой, 5%-ным NaOH и снова водой; после отгонки части р-рителя, добавлением CH_3OH осаждают продукт, который растворяют в небольшом кол-ве C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, изопропиловым спиртом вымывают **Ia**, выход 35%, т. пл. 118—119°; оксим, т. пл. 162° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 216° (из лед. CH_3COOH). Аналогично исходя из **II** и $C_{12}H_{25}Br$ получают воскообразный **Iб**, причем после упаривания бензольного слоя побочные продукты р-ции отгоняют с паром. 0,2 моля **IV** диазотируют 0,2 моля $NaNO_2$ и 0,5 моля HCl (к-ты) и прибавляют 0,2 моля **V** и 1,1 моля NaOH в 1 *л* воды, через несколько часов в осадке получают Na-соль **III**, которую действием HCl (к-ты) переводят в **III**, выход 65—70%, т. пл. 236—238; **II**, т. пл. 126—128° (из бзл.); метиловый эфир **III** (**VIII**), т. пл. 94—95° (из CH_3OH); амид, т. пл. 186° (из *изо*-C_3H_7OH); гидразид, т. пл. 136° (из водн. CH_3OH), N-*трет*-октиламид (**IX**), т. пл. 114—115° (из сп.). К 5,5 *г* **III** в 50 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют избыток 30%-ной H_2O_2, выдерживают 30 мин., нагревают до 70°, оставляют на 12 час. и получают *n*-(4-нитрофенилсульфонил)-бензойную к-ту (**IX**), выход 98%, т. пл. 300° (из водн. CH_3COOH), хлорангидрид, т. пл. 183° (из *изо*-C_3H_7OH; **VII** (получен окислением **IX** посредством H_2O_2), т. пл. 160—161°; **IX** получена также окислением *n*-(4-нитрофенилсульфонил)-толуола хромовой к-той в CH_3COOH. Восстановлением 14,5 *г* **VIII** 15 *г* Fe в 400 *мл* 50%-ной CH_3COOH получают 9 *г* метилового эфира *n*-(4-аминофенилмеркапто)-бензойной к-ты, т. пл. 129—130° (из водн. CH_3OH); гидразид к-ты, т. пл. 159,5—160° (из CH_3OH). Аналогично восстановлением *n*-(4-нитрофенилсульфонил)-ацетофенона, т. пл. 180—181°, получают *n*-(4-аминофенилсульфонил)-ацетофенон, т. пл. 179—180° (из CH_3OH). Гидрированием 13,3 *г* **VII**

в диоксане в присутствии скелетного Ni (~4 *ат*) получают 11 *г* **VI**, т. пл. 118—120°. Е. К.

3837. Синтез и биологические свойства 4,4'-*бис*-(*n*-диметиламинофенилазо)-фенилдисульфида. Беркхард, Сеттер, Гросман (The preparation and biological properties of 4,4'-*bis*-(*p*-dimethylaminophenylazo)-phenyl disulfide. Burkhard R. K., Setter D. E., Grossman R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4976—4977 (англ.)

В качестве аналога метилоранжа, содержащего двухвалентную серу, и для выяснения механизма образования комплексов канцерогенных азокрасителей с белками печени синтезирован 4,4'-*бис*-(*n*-диметиламинофенилазо)-фенилдисульфид (I). Введением **I** в рацион белых крыс и дальнейшим исследованием их внутренних органов установлено, что **I** не включается в белки печени и не является канцерогенным в-вом. Таким образом предположение о возможной р-ции дисульфидной связи **I** с меркаптогруппой белка не подтверждено. Р-р 1,61 *г* хлоргидрата 4,4'-ди-(аминофенил)-дисульфида в 7 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при 0° нитрозилсерной к-той и полученный р-р бисдиазония приливают к р-ру 1,21 *г* диметиланилина в 200 *мл* 50%-ного спирта и 60 *г* CH_3COONa с прибавлением льда и спирта для разжижения массы. После 30 мин. размешивания и добавления мочевины получают **I**, выход 82%, красные кристаллы, т. пл. 198—199,5° (из водн. пиридина, затем из дихлорэтана), $\lambda_{макс}$ 4300 A (ε3,04·10^4). К. Т.

3838. *о*-Меркапто-азосоединения. Часть VI. Получение и строение азобензол-2-сульфенилпроизводных. Буравой, Ливерседж, Веллинс (*o*-Mercapto-*azo*-compounds. Part VI. Preparation and structure of azobenzene-2-sulphenyl derivatives. Burawoy A., Liversedge F., Vellins C. E.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4481—4486 (англ.)

Для выяснения строения бромистого азобензол-2-сульфенила $C_6H_5N = NC_6H_4SR$-*o* (I R = Br) обменным разложением с соответствующими к-тами или солями получен ряд производных **I** (R = Cl, J, SCN, CN, ClO_4 или SO_2Na); **I** (R = галоид) в противоположность другим тиофенилгалоидам устойчивы; в кристаллич. состоянии, а также в водн. и спирт. р-рах ведут себя как настоящие соли. Приведена электропроводность **I** в воде при 18° (указаны R, конц-ия в молях, электропроводность, pH и степень гидролиза в %): Cl, $1\cdot10^{-2}$, 86,6, 4,75, 0,18; $1\cdot10^{-3}$, 96,0, 4,98, 1,0; $1\cdot10^{-4}$, 123,7, 5,58, 2,6; Br, $1\cdot10^{-2}$, 88,5, 4,92, 0,12; $1\cdot10^{-3}$, 96,6, 5,32, 0,47; $1\cdot10^{-4}$, 120,7, 5,45, 3,4; ClO_4, $1\cdot10^{-3}$, 91,5, 5,2, 0,62; $1\cdot10^{-4}$, 117,1, 5,43, 3,6. **I** (R = Cl, Br, ClO_4) сильные электролиты и степень их гидролиза мало зависит от конц-ии. Определение мол. веса **I** (R = Cl и Br) показало, что в воде оба соединения диссоциированы.

$C_6H_5\overset{+}{N}$(S, N — бензольное кольцо) R^- II ⇌ NC_6H_4SR-*o* = NC_6H_5 III

Спектры поглощения **I** показали отсутствие азогруппы и, кроме **I** (R = CN), существование в водн. и спирт. р-рах в качестве истинных солей; в C_6H_6 и $CHCl_3$ наблюдается равновесие между ионизированными и неионизированными соединениями. Предположено вероятное строение **I** как катиона 2-фенилбензо-1-тио-2,3-диазония (II) и нейтр. молекулы (III). Степень ионизации зависит от природы р-рителя и меняется в порядке: $CHCl_3 < C_6H_6 <$ гексан; по легкости ионизации I (R=галоид) располагаются в ряд: J < Br < Cl. Изучение строения и свойств **I** в кристаллич. состоянии показало, что перхлорат и цианид могут быть в форме **II** и **III**. 0,4 *г* **I** (R = Br) в 30 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин. с 3 *г* Zn-пыли, фильтрованием и упариванием переводят в ди-(*о*-фенилазофенил)-дисульфид, выход 68%, т. пл. 141—142° (из петр. эф.). Р-цией 40 *мл* конц. HCl с 0,45 *г* **I** (R = Br) в 50 *мл* воды при 45° и извлечением $CHCl_3$ получают **I** (R = Cl), выход 92%, т. пл. 227—228° (из воды или C_6H_6). Из смеси 0,3 *г* **I** (R = Br) в 40 *мл* воды и 1 *г* KJ в 10 *мл* воды при 45° выделяют **I** (R = J), выход 94%, т. пл. 192—193° (из сп.); аналогично с 0,5 *г* NaCNS в 10 *мл* воды получают **I** (R = CNS), выход 90%, т. пл. 147—148° (из бзл.); из смеси р-ров 1 *г* $NaClO_4$ в 20 *мл* воды и 0,5 *г* **I** (R = Br) в 40 *мл* воды при 45° выделен **I** (R = ClO_4), выход 93%, т. пл. 214—216° (из сп.); из 0,5 *г* KCN в 10 *мл* воды и 0,45 *г* **I** (R = Br) в 60 *мл* воды получают 0,4 *г* **I** (R = CN), т. пл. 99—100° (из петр. эф.). Часть V, см. РЖХим, 1955, 9492. В. И.

3839. Производные 4-аминофенил-(алкил или арил)-сульфона и итаконовой кислоты. Пейташ, Томпсон, Кларк (Itaconic acid derivatives of 4-aminophenyl (alkyl or aryl) sulfone. Paytash Peter L., Thompson Malcolm J., Clarke Wilbur B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3500—3501 (англ.)

В продолжение работы о конденсации итаконовой к-ты (I) с сульфаниламидом (Paytash P. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4549) изучена конденсация с 4-аминофенил-(алкил или арил)-сульфонами (**II**), идущая по двум направлениям с образованием 1-[(*n*-алкил- или арилсульфонил)-фенил]-5-оксо-3-пирролидинкарбоновых (**III**) и 2-метилен-4'-(алкил- или арилсульфонил)-сукцинаниловых (**IV**) к-т. Производные **III** приготовлены по методу А конденсацией Na-соли 1-(*n*-сульфинофенил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоновой к-ты (**V** — к-та) с галоидными алкилами или арилами (ГА) или по методу Б сплавлением **I** и **II**. Производные **IV** приготовлены по методу В конденсацией ангидрида **I** с **II** в среде ацетона или метилэтилкетона; метод Г — сплавление **I** и **II**, дает плохие выходы. Na-соль **V** получена р-цией 0,17 моля 1-[(*n*-хлорсульфонил)-фенил]-5-оксо-3-пирролидинкарбоновой к-ты и 0,24 моля Na_2SO_3 в водн. р-ре, содержащем $NaHCO_3$. Обработкой Na-соли **V** разб. HCl получают **V**, выход 77%, т. пл. 175—180°. Метод А. 10 *г* **V** конденсируют с ГАА (молярное соотношение 1: 1) в 75 *мл* 50%-ного спирта при кипячении в течение 1—8 час. в присутствии $NaHCO_3$. **III** выделяют подкислением разб. HCl и кристаллизуют из воды или разб. спирта. Метод Б. 0,02 моля **II** прибавляют к 0,04 моля **I** и нагревают 15 мин. при 180°, горячую смесь вносят в холодную воду для выделения **III** вместе с **IV**. При кислотном гидролизе **IV** отделяют от **III**, последний устойчив в этих условиях, его кристаллизуют из воды или разб. спирта. Метод В. 0,029 моля ангидрида **I** кипятят 30—45 мин. с 0,019 моля **II** в 15 *мл* ацетона или метилэтилкетона. **IV** выделяют, внося смесь в холодную воду, и очищают растворением в водн. $NaHCO_3$, обработкой активированным углем, осаждением разб. HCl и кристаллизацией из разб. спирта. Метод Г. 0,04 моля **I** нагревают до расплавления до 180° и прибавляют сразу 0,026 моля **II**, поддерживают при 180° 2 мин., а затем вносят в холодную воду для выделения **IV**. Получены следующие **III** (указаны *n*-алкил или арил, выход по методу А в % и неиспр. т. пл. в °С): CH_3, 70, 209—210; этил, 62, 240—242°; пропил, 75, 205—206; бутил, 80, 167—168; амил, 63, 159—160; изоамил, 59, 173—175; гексил, 40, 154—155; аллил, 50, 196—198; карбоксиметил, 49, 203—205; карбоксиэтил, 55, 213—215; цианэтил, 85, 195—197; карбэтоксиметил, 37, 216—218; циклогексилэтил, 50, 167—168, бензил, 85, 227—229; 4-нитробензил, 80, 236—238; фенетил, 60, 185—187; 4-нитрофенил, —, 215—216; 2,4-динитрофенил, 55, 145—147; 1-фенил-5-оксо-3-карбоксипирролидил, —, 297—300. Получены следующие **IV** (указаны алкил или арил,

выход по методу B в % и неиспр. т. пл. в °C): CH_3, 54, 191—192; этил, 53, 161—162; пропил, 56, 141—142; бутил, 55, 146—147; амил, 49, 144—146; изоамил, 53, 157—158; гексил, 55, 143—144; карбоксиметил, 30, 197—199; цианэтил, 59, 196—197; карбэтоксиметил, 62, 179—180; бензил, 39, 180—181; фенацил, 45, 190—192; 4-нитрофенил, 43, 201—202; 2,4-динитрофенил, 20, 195—197; 4′,4′′′-сульфонил-*бис*-(2-метиленсукцинаниловая к-та), 35, 196—198. Ц. Г.

3840. Хаульмугриловое производное 4,4′-диаминофенилсульфона. Монтаньес-дель-Ольно, Васкес-Пернас (Derivados chaumogrilados de la 4,4′-diaminodifenilsulfona. Montañés del Olmo José M., Vázquez Pernas R.), An. Real soc. españo fís. y quím., 1954, **B50**, № 6, 579—582 (исп.; резюме англ.)

Синтезированы 4-хаульмугриламино-4′-нитродифенилсульфон строения n-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_4NHCO(CH_2)_{12}CHCH{=}CHCH_2CH_2$ (I), N-монохаульмугрил-4,4′-диаминодифенилсульфон и его галактозидное производное (III). I—III оказались неактивными in vitro по отношению к бациллам Коха. Т-ра разложения n-ацетиламинобензолсульфиновой к-ты (IV) зависит от скорости осаждения ее из щел. р-ра действием H_2SO_4: при медленном осаждении т. разл. 152°, при быстром 210°. 0,26 моля Na-соли IV, 100 *мл* глицерина, 10 *мл* амилового спирта и 0,2 моля n-бромнитробензола нагревают 9 час., выход 4-ацетиламино-4′-нитродифенилсульфона (V) 64,8%, т. пл. 227° (из сп.). 45 *г* V гидролизуют повторным кипячением с 12%-ной HCl (всего 1 *л*; общее время кипячения 10 час.), получают 37 *г* 4-амино-4′-нитродифенилсульфона (VI), т. пл. 170°. Р-р 6 *г* VI в 325 *г* C_6H_6 + 2,5 *г* пиридина ацилируют 8,1 *г* хлорангидрида хаульмугровой к-ты, получают I, выход 94%, т. пл. 167° (из сп.). 2 *г* I в 24 *мл* спирта + 4,06 *г* $SnCl_2$ в 11,8 *мл* спирта кипятят 15 мин., выделяют **II**, выход 95%, т. пл. 166—167° (из сп.). 3 *г* **II**, 1,01 *г* галактозы и 0,04 *г* NH_4Cl (катализатор) в 45 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, осаждают III добавкой C_6H_6, выход 2 *г*, т. пл. 185° (разл.). Л. Я.

3841. Производные сульфеновых кислот. XVII. Гидролиз 2,4-динитробензолсульфенилхлорида. Хараш, Кинг, Бруйс (Derivatives of sulfenic acids. XVII. The hydrolysis of 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride. Kharasch Norman, King William, Bruice Thomas C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 931—934 (англ.)

При гидролизе 2,4-динитробензолсульфенилхлорида (I) вместо ожидавшейся 2,4-динитробензолсульфеновой к-ты получена смесь продуктов, из которой выделены ее ангидрид (II) (ArSOSAr, где Ar= 2,4-динитрофенил), дисульфид ArSSAr (III), 2-амино-4-нитробензолсульфокислота (IV), *м*-динитробензол (V) и 2,4-динитробензолсульфокислота (VI). К 10,2 *г* I в 150 *мл* теплой лед. CH_3COOH добавляют при перемешивании 250 *мл* воды, выпадает осадок (7 *г*). Кипячением осадка с C_6H_6 (3 часа) выделен нерастворимый в C_6H_6 III (3,5 *г*), т. пл. 290—300° (разл.), упариванием бензольного р-ра выделен II (3,5 *г*), т. разл. 116—118° (из бзл.). При каталитич. взаимодействии с хлором (Kharasch N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1796) III дает I, т. пл. 97—98°. Для идентификации II применен метод титрования с помощью KJ в лед. CH_3COOH по р-ции: $(ArS)_2O + 2H^+ + 2J^- \rightarrow ArSSAr + J_2 + H_2O$. При взаимодействии с ацетоном II дает ацетонил-2,4-динитрофенилсульфид, т. пл. 141—142°, а при взаимодействии с анилином — 2,4-динитробензолсульфенанилид. При постепенном упаривании фильтрата, полученного при гидролизе I, последовательно выделены III (0,1 *г*), IV (0,2 *г*) и V. При дальнейшем упаривании фильтрата и прибавлении NaCl выделена VI (0,6 *г*), которая действием PCl_5 превращена для идентификации в 2,4-динитробензолсульфохлорид. Обработкой конц. фильтрата горячим р-ром NaOH получено небольшое кол-во 2,4-динитрофенола. При гидролизе I отмечено выделение SO_2. Соотношение II и III изменяется при медленном гидролизе (5 дней) в присутствии малого кол-ва воды (2,5 *мл*). В этих условиях из 10 *г* I получено 5,3 *г* III и 0,3 *г* II. Показано, что при взбалтывании с водой в течение 15 час. II (6 *г*) частично превращается в III (2 *г*). Гидролиз значительно ускоряется в присутствии пиридина, основным продуктом является III. При гидролизе полученного взаимодействием I с абс. CH_3OH метилового эфира 2,4-динитробензолсульфеновой к-ты (3 *г* в 300 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH в присутствии 5 *мл* конц. HCl, 3 часа кипячения) с выходом 70% получена IV, т. разл. 305—310° (из воды), S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 136—137°. При гидролизе I в тех же условиях выход IV 40%, при гидролизе 2,4-динитробензосульфенамида 20%. Проведено полярографич. восстановление IV (приведены кривые), показавшее наличие лишь одной нитрогруппы. Для идентификации IV получены S-бензилтиурониевые соли IV и изомерной 4-амино-2-нитробензолсульфокислоты (VII) отличающиеся по т-ре плавления (соль VII, т. пл. 177—180°). IV и VII дают при бромировании 2,4,6-трибром-3-нитроанилин. Сообщение XVI см. РЖХим, 1955, 26131. Л. Б.

3842. Производные сульфеновых кислот. XVIII. Синтез трифторида 2,4-динитрофенилсеры и аддуктов галогенидов 3-валентной сурьмы с n-толуолсульфенилхлоридом. Чеймберлин, Хараш (Derivatives of sulfenic acids. XVIII. Synthesis of 2,4-dinitrophenyl sulfur trifluoride and of antimony (III) halide adducts with *p*-toluenesulfenyl chloride. Chamberlain David L., Jr, Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1041—1043 (англ.)

При пропускании слабого тока F_2 в смесь 3,5 *г* *бис*-(2,4-динитрофенил)-дисульфида (I) и 200 *мл* безводн. HF (медная колба, 0—5°, 2,5 часа) и последующем стоянии (24 часа, 20°) получен трифторид 2,4-динитрофенил серы $(NO_2)_2C_6H_3SF_3$ (II), выход 51%, т. пл. 96,5—97° (из CCl_4). При перемешивании 0,25 *г* II с 25 *мл* конц. NH_4OH с колич. выходом получен 2,4-динитроанилин. Аналогичная р-ция 0,35 *г* II с анилином (0,26 *г* в 25 *мл* эф.) приводит к N-фенил-2,4-динитроанилину (0,2 *г*), т. пл. 155,5—156° (из CCl_4). SbF_3 (11,4 *г*) бурно реагирует с n-толуолсульфенилхлоридом (III) (10 *г* в 25 *мл* CCl_4) с образованием аддукта, содержащего эквимолекулярные кол-ва III и SbF_3, выход 5%, т. пл. 144—146°. Р-ция III с $SbCl_3$ приводит к соответствующему аддукту, выход 50—60%. Л. Б.

3843. Производные сульфеновых кислот. XIX. Синтез и характеристика 2-нитро-4-карбоксибензолсульфенилхлорида. Гавлик, Хараш (Derivatives of sulfenic acids. XIX. Synthesis and characterization of 2-nitro-4-carboxybenzenesulfenyl chloride. Havlik Anton J., Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1150—1152 (англ.)

Разработан метод синтеза 2-нитро-4-карбоксибензолсульфенилхлорида (I), исходя из 4-хлор-3-нитробензойной к-ты (II): II при р-ции с Na_2S_2 дает *бис*-(2-нитро-4-карбоксифенил)-дисульфид (III), который при взаимодействии с хлором в присутствии олеума превращается в I. I дает аддукты с олефинами, которые, благодаря наличию карбоксильной группы, могут оказаться удобными для разделения на оптич. антиподы. К кипящему р-ру, полученному смешением 0,2 моля II в 750 *мл* CH_3OH и 0,24 моля KOH в 250 *мл* CH_3OH, прибавляли р-р Na_2S_2 (получен перемешивани-

ем 0,1 моля $Na_2S \cdot 5H_2O$ и 0,1 моля S с 600 *мл* CH_3OH), после кипячения (6 час.), охлаждения до 0° и обработки 200 *мл* конц. HCl выделяется осадок неочищ. III, последний экстрагировали диоксаном (500 *мл*) и высаживали III из экстракта, прибавляя 1500 *мл* технич. декана. Полученный III имеет т. пл. 305—308° (разл., из диоксана + бзл.), выход 47%. К насыщ. хлором р-ру III (22 *г*) в 1250 *мл* сухого дихлорэтана при кипячении и перемешивании прибавляли 1,5 *мл* 30%-ного олеума и пропускали сильный ток хлора. Р-ция заканчивается за 20 мин. (при меньших кол-вах III — быстрее). При упаривании р-ра, отделенного от небольшого кол-ва смолы, получен I, т. пл. 183—185° (из дихлорэтана), выход 65%. Смесь 0,013 моля I в 100 *мл* дихлорэтана с 10 *мл* циклогексена после кипячения (10 мин.) и стояния (12 час.) дает 2-хлорциклогексил-2'-нитро-4'-карбоксифенилсульфид, т. пл. 217—219° (разл., из этилацетата), выход 98%. При взаимодействии *транс*-бутена-2 с I (6 *г* в 200 *мл* этилацетата, 3 часа, давл. 1,2 *ат*) получен аддукт (IV), т. пл. 171—173° (из бзл. + + хлф.), выход 75%. При стоянии т-ра плавления IV повышается до 181—184°; *цис*-бутен-2 в тех же условиях даёт аддукт, т. пл. 166—168° (из бзл.), выход 83%. Л. Б.

3844. Разложение замещенных α-(бензолсульфамидо)-карбоновых кислот и их хлорангидридов, катализируемое основаниями. Уайли, Дейвис (Base-catalyzed decomposition of substituted α-(benzenesulfonamido)-carboxylic acids and their acyl chlorides. Wiley Richard H., Davis Richard P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 13, 3496—3499 (англ.)

При нагревании α-(арилсульфамидо)-карбоновых к-т (I) с пиридином в $(CH_3CO)_2O$ происходит декарбоксилирование по схеме: $RSO_2NHCH(R')COOH \rightarrow RSSR(II) + CO_2 + R'CHO\ (III)$, где R = арил. Альдегиды, а в некоторых случаях и небольшие кол-ва арилсульфамидов (IV), получены при $R' = C_6H_5$ или замещ. C_6H_5, но не при $R' = CH_3$. Необычный ход р-ции объяснен промежуточным образованием аниона (V). Разложение хлорангидридов I (VI) водн. щелочью протекает по схеме: $RSO_2NHCHR'COCl + NaOH \rightarrow RSO_2NH_2 + R'CHO + CO + NaCl$. Р-ция объяснена промежуточной заменой аниона $[:COCl]^-$ на $[:OH]^-$ с последующим образованием конечных продуктов р-ции. Синтез I осуществляют взаимодействием соответствующего арилсульфохлорида с аминокарбоновой к-той. К р-ру 0,045 моля KOH в 25 *мл* воды прибавляют 0,0225 моля аланина, а затем при охлаждении и перемешивании р-р 0,0225 моля *n*-бромбензолсульфохлорида в 25 *мл* C_6H_6. Перемешивают 4 часа, оставляют стоять на 15 час., затем прибавляют 15 *мл* воды, водн. слой отделяют, упаривают в вакууме до 20 *мл* и подкислением выделяют α-(*n*-бромбензолсульфамидо)-пропионовую к-ту, выход 70%, т. пл. 162°. Аналогично получены следующие I (даны R, R', выход в %, т. пл. в °C): *n*-нитрофенил, CH_3, 76, 175; *n*-толил, C_6H_5, 41, 180; *n*-ацетамидофенил, C_6H_5, 87, 229; *n*-бромфенил, C_6H_5, 78, 184; β-нафтил, C_6H_5, 66, 165; *n*-нитрофенил, C_6H_5, 70, 213; фенил, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 56, 166. Для разложения к 0,005—0,013 моля I прибавляют 0,03—0,078 моля 95%-ного $(CH_3CO)_2O$ и 0,025—0,065 моля пиридина, осторожно кипятят до прекращения выделения CO_2. Смесь выливают на лед с H_2SO_4, экстрагируют эфиром и из эфирного р-ра выделяют III в виде 2,4-динитрофенилгидразона, II и в некоторых случаях IV. Для разных исходных I (указаны R и R') при разложении получено CO_2, II, III и IV (в %): фенил, CH_3, 58—65,5, 40, 0, 0; *n*-толил, CH_3, 40—57, 22,6—44, 0, 0; β-нафтил, CH_3, 57,8, 31,4, 0, 0; *n*-бромфенил, CH_3, 51,6, 49, 0, 0; *n*-нитрофенил, CH_3, 46,6,—53, 5,9—15,6, 0,0; *n*-ацетамидофенил, CH_3, 42—46,2, 0, 0, 0; фенил, C_6H_5, 81, 5, 53, 7; *n*-толил, C_6H_5, 97, 0, 70, 0; β-нафтил, C_6H_5, 46—78,5, 0, 51, 3,4—28; *n*-бромфенил, C_6H_5, 51, 7,9, 58,4, 4,3; *n*-нитрофенил, C_6H_5, 33, 4, 21,5, следы; *n*-ацетамидофенил, C_6H_5, 58, 5,9, 18,3, 0; фенил, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 80, 11,7, 55, 0. Разложение VI, получаемых из 1 *г* I и 3—5 *мл* $SOCl_2$, проводят прибавлением 15 *мл* кипящего 5%-ного водн. NaOH. При этом из разных VI (дано R, R') получено CO, III и IV (в %): фенил, CH_3, 58, 0, 0; *n*-толил, CH_3, 55, 0, 41; β-нафтил, CH_3, 30, 0, 5; *n*-бромфенил, CH_3, 37, 0, 6,7; *n*-нитрофенил, CH_3, 27, 0, 0; фенил, C_6H_5, 48—98, 22—65, 54—49; *n*-толил, C_6H_5, 80, 80, 46,5; β-нафтил, C_6H_5, 59, 25,3, 58; *n*-бромфенил, C_6H_5, 53, 52, 31; *n*-нитрофенил, C_6H_5, 58, 36, 33. К. Х.

3845. Улучшенный синтез реагента «стильбазо». II. Синтезы с комплексными соединениями. Кузнецов В. И, Немодрук А. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 1, 131—132

Описан улучшенный способ синтеза диаммониевой соли 4,4'-*бис*-(3,4-диоксибензолазо)-стильбен-2,2-дисульфокислоты («стильбазо») (I), являющейся реагентом для колориметрич. определения Al и других элементов. Диазотирование диаминостильбендисульфокислоты (II), последующее сочетание *бис*-диазосоединения (III) с пирокатехином (IV) и обработка NH_4OH приводит к I. Основываясь на явлении внутримолекулярной диссоциации циклич. солей, азосочетание III с Al-солью IV проводят не в щел. среде, а в кислой; выход I при этом увеличивается и продукт получается более чистым. 0,025 моля II и 5 *г* Na_2CO_3 растворяют в 150 *мл* воды и смешивают с конц. р-ром 3,8 *г* $NaNO_2$, полученный р-р вливают в смесь 20 *мл* HCl, (*d* 1,16—1,18), 20 *мл* воды и льда; III отфильтровывают, промывают водой и суспендируют в 50 *мл* воды. 0,06 моля IV, 35 *г* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ и 10 *г* Na_2CO_3 растворяют в 150 *мл* воды, затем прибавляют при перемешивании суспензию III и в течение 2 час. 100 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONa, перемешивают еще 2 часа и приливают 50 *мл* конц. HCl, отфильтровывают осадок и промывают 3%-ным р-ром HCl и водой. Осадок суспендируют в 700 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* конц. NH_4OH, фильтруют и к фильтрату в течение 1 часа приливают 50 *мл* конц. HCl, осадок отфильтровывают и промывают водой. Пасту сушат, растирают и в виде слоя толщиной 5 *мм* оставляют на 2 часа над 200 *мл* конц. NH_4OH и получают 97%-ный I, выход 87%, или без сушки растворяют в 400 *мл* воды с ~4,5 *мл* NH_4OH, (*d* 0,90), и к р-ру прибавляют при перемешивании 85 *г* NH_4Cl, получают 83%-ный I, выход 82%. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 11644. Т. К.

3846. Взаимодействие некоторых спиртов с 2-нитроиндандионом-1,3. Гудриниеце Э. Ю., Ванаг Г. Я., Ж. общ. химии, 1954, 24, № 4, 725—729

В продолжение прежних работ по изучению взаимодействия 2-нитроиндандиона-1,3 (I) с бензгидролом (Ванаг Г. Я. и др., Ж, общ. химии, 1949, 19, 1535) и с CH_3OH и C_2H_5OH (Залукаев Л., Изв. АН ЛатвССР, 1952, 5 (58), 71) исследована р-ция I с другими спиртами. Найдено, что течение р-ции зависит от соотношения компонентов. С большим избытком *изо*-C_3H_7OH I образует главным образом изопропиловый эфир ω-нитроацетофенон-*o*-карбоновой к-ты (II, III — к-та), с $(CH_3)_2CHCH_2OH$ — изобутиловый эфир III (IV). Если применять небольшой избыток *изо*-C_3H_7OH, I восстанавливается в 2-нитрозоиндандион-1,3 (V), а *изо*-C_3H_7OH окисляется в ацетон. Аналогичная р-ция протекает с $C_6H_5CH_2OH$ и аценафтенолом (VI). Смесь 2,3 *г* I и 33 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают на водяной бане до появления темнокрасной окраски, охлаждают, разбавляют 5—10-кратным кол-вом воды и осадок обрабатывают

эфиром, остается неизвлеченным **II**, выход 33,3%, т. пл. 70—71° (из CH_3COOH + вода, 1:1); при растворении **II** в 2 н. р-ре NaOH получают **III**, т. пл. 122—123°. Аналогично получают **IV**, т. пл. 89—90°. Нагревание 10 *г* **I** и 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH (2 часа) с последующей обработкой, аналогичной указанной при получении **II**, приводит к **V**, выход 28,6%, т. пл. 217—218° (из лед. CH_3COOH) и 201—202° (из воды). Т-ра плавления **V** зависит от скорости нагревания и р-рителя, примененного для кристаллизации. При нагревании 12 *г* **I** и 24 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ (30 мин.) **V** образуется с выходом 72,9%. Смесь 2,3 *г* **I**, 2,6 *г* **VI** и 15 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 5—10 мин., выход **V** 82,9%; *бис*-фенилгидразон **I**, т. пл. 201° (из водн. сп.). При действии бромной воды на **I** получают 2,2-диброминдандион-1,3, т. пл. 178° (из лед. CH_3COOH). При нагревании **I** с 10%-ным NaOH образуются фталевая к-та и NaCN. Р. Г.

3847. **О дегидратации α,β,γ-триарилзамещенных β-оксиглутаровых кислот. Новый метод синтеза 4-арил-3-окси-1,2-бензфлуоренонов. Иванов** (Sur la deshydratation des acides hydroxy-2 glutariques triaryl-1,2,3 substitues. Une methode pour la synthese des aryl-4-hydroxy-3-benzo-1,2-fluorenones. Ivanoff Tch.), Докл. Болгар. АН, 1954, 7, № 1, 29—32 (франц.; резюме русс.)

При дегидратации α, β, γ-трифенил-β-оксиглутаровой к-ты (**Iа**) действием конц. H_2SO_4 при 20° р-ция не останавливается на образовании производного индена (**IIа**), как в случае арилзамещенных одноосновных β-оксикислот (РЖХим, 1955, 13940), а протекает дальше. При разбавлении водой выделяется описанное ранее (Koelsch C., Geissman T., J. Organ. Chem., 1938, 3, 480) в-во с т. пл. 235,5—237° (из сп.), которому автор на основании данных анализа и хим. свойств приписывает строение 4-фенил-3-окси-1,2-бензфлуоренона (**IIIа**), а высаливанием фильтрата NaCl получают Na-соль моносульфокислоты **IIIа** (**IVа**), т. пл. тригидрата 302—303° (из сп.). Автор отвергает другое возможное строение (**V**) для продукта дегидратации **Iа**, так

IIа-в IIIа-в V VI

а R=R'=H; б R=Cl, R'=H; в R=H, R'=Br

как аналогичный продукт (**IIIб**) с т. пл. 225,5—227° (из толуола или сп.), для которого подобное строение невозможно, получается, наряду с Na-солью моносульфокислоты **IIIб** (**IVб**), т. пл. 272—275°, дегидратацией α,γ-дифенил-β-*о*-хлорфенил-β-оксиглутаровой к-ты (**Iб**). Также из α, γ-дифенил-β-*п*-бромфенил-β-оксиглутаровой к-ты (**Iв**) получается 7-бром-**IIIа** (**IIIв**), т. пл. 253,5—255° (из сп.), (У автора ошибочно указано 6-бром-**IIIа**. *Прим. ред.*), и Na-соль моносульфокислоты **IIIв** (**IVв**), т. пл. 326—328°. Положение сульфогруппы в **IVа—в** автором не установлено. При метилировании **IIIв** диазометаном получают метиловый эфир **IIIв**, т. пл. 238—239°, по окраске мало отличающийся от **IIIв**; **IIIа—в**, имеющие оранжевую или красную окраску, растворяются в щелочах со значительным углублением окраски — до красновато-фиолетовой. Добавлением к **IIIа** 4%-ного р-ра NaOH и спирта выделяют темнофиолетовую Na-соль **IIIа**, т. пл. дигидрата 446—450°, которой автор приписывает строение (**VI**). Л. Э.

3848. **Синтез бензофульвенов. Циглер, Шредт, Гичталер** (Eine Synthese von Bensofulvenen. Ziegler E., Schredt H., Gitschthaler K.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 6, 1234—1239 (нем.)

Взаимодействием пропиовератрона (**I**) с $POCl_3$ нагреванием 3 часа при 40° получен 5,6-диметокси-2,8-диметил-3-вератрилбензофульвен (**II**), в то время как при 18° образуется фосфорсодержащее в-во, которое лишь при обработке спиртом переходит в **II**. Строение **II** доказано получением при гидрировании диизогомогенола (**III**). Предполагается, что **II** образуется при выделении 2 молекул воды из 2 молекул енолизированного **I**. При окислении **II** CrO_3 образуется 2,3,6,7-тетраметоксиантрахинон (**IV**); получение **IV** из **II** находится в соответствии с ранее описанным получением **IV** из **III** при действии CrO_3 (Haworth, Mavin, J. Chem. Soc., 1931, 1363; Müller, Gál, Ber., 1944, 77, 159, 345). По аналогии с **II** получены: 5-метокси-6-хлор-2,8-диметил-3(3'-хлор-4'-метоксифенил)-(**V**), 5-метокси-6-бром-2,8-диметил-3-(3'-бром-4'-метоксифенил)-(**VI**), 4,6-дибром-5-окси-2,8-диметил-3-(3',5'-дибром-4-оксифенил)-(**VII**) и 5-метокси-6-хлор-2,8-диэтил-3-(3'-хлор-4-метоксифенил)-бензофульвен (**VIII**). При окислении **V** CrO_3 получается смесь 2,6-диметокси-3,7-дихлорантрахинона, т. пл. 357—358° (из толуола), и 3'-хлор-4'-метоксибензоил-3-метокси-4-хлорбензойной к-ты (**IX**), т. пл. 221,5 (из водн. сп.); **IX** при нагревании с Zn-пылью до 270—290° в токе H_2 декарбоксилируется в 3,4'-диметокси-4,3'-дихлорбензофенон, т. пл. 136—137° (из сп.). Отмечается, что с удлинением боковой цепи жирноароматич. кетонов способность образовывать бензофульвены уменьшается. Из 3-хлор-4-метоксистеарофенона (**X**), 3,5-динитро-4-оксипропиофенона, α- и β-пропионафтонов соответствующие бензофульвены не получены. 2 *г* **I** и 5 *мл* $POCl_3$ нагревают 3 часа при 40°, разлагают льдом, обрабатывают водой, растворяют в спирте, вносят в спирт воду до помутнения и через 2 дня получают **II**, выход 0,5 *г*, т. пл. 159—160° (из пиридина). Растворяют 0,5 *г* **II** в 10 *мл* CH_3COOH, приливают при 80° р-р 0,4 *г* CrO_3 в 2 *мл* CH_3COOH, через 30 мин. разлагают водой и получают **IV**, т. пл. 336° (из хлф.). Восстанавливают спирт. р-р **II** над скелетным Ni, добавляют воду и получают **III**, т. пл. 105°. Р-р 30 *г* *о*-хлоранизола в 40 *мл* CS_2 приливают при охлаждении к смеси 112 *г* $AlCl_3$, 12 *г* пропионилхлорида и 350 *мл* CS_2, оставляют на 5 час. при 0°, затем 2 часа при 20°, разлагают HCl (к-той), извлекают эфиром и получают 3-хлор-4-метоксипропиофенон (**XI**), выход 21 *г*, т. пл. 89—90° (из сп.). 3 *г* **XI** и 15 *г* $POCl_3$ нагревают 10 час. при 40°, отгоняют исходный с паром и получают **V**, выход 0,9 *г*, т. пл. 171,5°; (из ацетона). Аналогично из 2 *г* 3-бром-4-метоксипропиофенона в 5 *мл* $POCl_3$ получают **VI**, выход 0,8 *г*, т. пл. 172° (из сп.); из 1 *г* 3,5-дибром-4-оксипропиофенона, т. пл. 114° (из сп.) и 3 *мл* $POCl_3$ получают **VII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 213—214° (из сп.), а из 1 *г* 3-хлор-4-метоксибутирофенона (т. пл. 74°) и 4 *мл* $POCl_3$ — **VIII**, т. пл. 152° (из водн. сп.). Р-р 7 *г* *о*-хлоранизола и 15 *г* стеароилхлорида в 20 *мл* петр. эфира приливают при 0° к суспензии 5 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* петр. эфира, через 1 час р-ритель удаляют, остаток разлагают HCl (к-той), извлекают эфиром и получают **X**, выход 2 *г*, т. пл. 56—57° (из сп.). З. М.

3849. **Производные 5-аминонафтола-1. Хираль, Эчеверрия** (Derivados del 5-aminonaftol-1. Giral Francisco, Echeverria Gloria), Ciencia, 1953, 13, № 9—10, 204 (исп.; резюме нем.)

В процессе изучения связи между строением и анальгетич. действием в-в группы фенацетина приготовлены 5-ацетамино-1-окси-(**I**) и 5-ацетамино-1-этоксинафталин (**II**). К суспензии 30 *г* 5-аминонафтола-1 в 80 *мл* воды

при 40° прибавляют 30 *г* $(CH_3CO)_2O$, получают 33 *г* I, т. пл. 171—173° (из воды). К р-ру 32 *г* I в 120 *мл* спирта + 6,2 *г* Na добавляют 32 *г* C_2H_5Br, через 3 часа кипятят 1 час, фильтруют, отгоняют спирт, получают 20 *г* II, т. пл. 201—203° (из 30%-ного сп.). Л. Я.

3850. Синтез α-метил-γ-(2-нафтил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида и восстановление его алюмогидридом лития. Рамирес, Рубин (The synthesis of α-methyl-γ-(2-naphthyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$ butenolide and its reduction with lithium aluminum hydride. Ramirez Fausto, Rubin Mordecai B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2905—2907 (англ.)

Синтезирован α-метил-γ-(2-нафтил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолид (I) и проведено его восстановление $LiAlH_4$ в 2-метил-4-(2-нафтил)-бутен-2-диол-1,4 (II). Путь синтеза I: конденсацией 2-ацетилнафталина (III) с CH_3CHO в присутствии CH_3ONa в CH_3OH получают 2-(β-метоксибутироил)-нафталин (IV). Последний при нагревании с $ZnCl_2$ отщепляет CH_3OH и переходит в 2-кротонилнафталин (V). V с HCN образует α-метил-β-(2-нафтоил)-пропионитрил (VI). Гидролизом VI получают α-метил-β-(2-нафтоил)-пропионовую к-ту (VII), которую циклизуют в I в присутствии H_2SO_4 в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$. I можно получать без выделения в чистом виде промежуточных продуктов р-ции. Процесс восстановления I протекает так же, как и в случае α-метил-γ-фенил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида, что подтверждается сравнением ИК-спектров неочищ. продуктов р-ции. II при окислении пиридинхромтриоксидом дает I. VII с $NaBH_4$ в водн. NaOH образует α-метил-γ-(2-нафтил)-бутиролактон (т. пл. 93—93,6°), $\lambda_{макс}$ $(CHCl_3)$ 5,55 μ. I не гидрируется (нормальное давление, спирт. р-р) над PtO_2; его не удалось восстановить до γ-окси-α,β-непредельного альдегида. Изомерный $\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолид не образуется в условиях получения $\Delta^{\beta,\gamma}$-бутенолида из β-бензоил-α-метилпропионовой к-ты. К 319 *г* III и 112 *г* CH_3CHO в 500 *мл* абс. CH_3OH прибавляют по каплям при охлаждении смесью льда и соли р-р CH_3ONa (из 9 *г* Na и 180 *мл* CH_3OH) и оставляют на 36 час. при той же т-ре. Затем добавляют 24 *г* CH_3COOH и р-р сгущают до начала выделения осадка, приливают 500 *мл* воды, масло извлекают эфиром и эфир отгоняют, III, не вошедший в р-цию, отгоняют с паром и из остатка перегонкой на короткой колонке выделяют IV, выход 64 *г*, т. кип. 149—152°/0,1 *мм*, n_D^{27} 1,5998, d_{27}^{27} 1,110; с 2,4-динитрофенилгидразином в водн. CH_3OH в присутствии H_2SO_4 образует 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ) V, т. пл. 203—204° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ $(CHCl_3)$ 390 *мμ* (ε 32900). 10 *г* IV нагревают (30 мин., 150°, 30 *мм*) с 0,1 *г* $ZnCl_2$, собирая выделяющийся CH_3OH в приемник, охлаждаемый твердой CO_2 в ацетоне. Остаток перегоняют и получают V, выход 6 *г*, т. кип. 100°/0,01 *мм*, т. пл. 57,5—59° (из петр. эф.); ДФГ (вероятно, геометрич. изомер вышеописанного), т. пл. 214,4—214,8° (из этилацетата-сп.), $\lambda_{макс}$ $(CHCl_3)$ 390 *мμ* (ε 31200). К 5 *г* V, 50 *мл* спирта и 1,7 *мл* лед. CH_3COOH при 50° прибавляют 3,8 *г* KCN в 10 *мл* воды. Через 3 часа выделяется 4,3 *г* VI, т. пл. 93,8—94,8° (из сп.). 1,3 *г* VI омыляют нагреванием 2 часа с 20 *мл* 15%-ного KOH и получают VII, выход 0,8 *г*, т. пл. 169—170° (из $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ $(CHCl_3)$ 5,90, 5,99 μ и широкая полоса в области 2,9—3,5 μ. Если синтез ведут без очистки промежуточных продуктов р-ции, то выход VII 8,2% (в расчете на II), т. пл. 166,2—167,2°. 1 *г* VII нагревают (2 часа, ~100°) со смесью 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 4 *мл* CH_3COOH и 1 капли конц. H_2SO_4, осадок промывают ацетоном и получают I, выход 0,45 *г*, т. пл. 255,0—256,6° (из $CHCl_3$-CCl_4) 1,5 *г* I восстанавливают (3 часа, ~18°) 74 *мл* 0,11 *M* $LiAlH_4$ в эфире, затем добавляют влажный эфир, к осадку, суспендированному в $CHCl_3$, приливают 5%-ную HCl и из р-ра в $CHCl_3$ выделяют II, перекристаллизовывают из $CHCl_3$-CCl_4, выход 0,5 *г*, т. пл. 159,1—159,5° (из этилацетата-C_6H_{12}). В. З.

3851. Исправления к статье «Внутримолекулярное ацилирование. Часть I. Циклизация α-замещенных β-(1-нафтил)-пропионовых кислот». Анселл (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)
К РЖХим, 1954, 42943.

3852. Взаимодействие брома с металлическими солями ароматических кислот. Нур-Наваз-Лоди, Мофиз-уд-дин-Ахмад (Reaction of bromine with metallic salts of aromatic acids. Nur Nawaz Lodi S. S. M., Mofiz-ud-Din Ahmad), Pakistan J. Sci. Rec., 1954, **6**, № 3, 92—94 (англ.)
Исследовано бромирование Ag-солей 1-нафтойной (I), нафталевой (II) и миндальной (III) к-т. При этом из Ag-соли I получено 4,5% 1-бромнафталина, 14,1% 4-бромнафтойной к-ты и 78,2% I. Из Ag-соли II получено 38,9% 1,8-дибромнафталина, 17,2% 4-бромнафталевой к-ты и 36,6% II. Из Ag-соли III получено 49,1% C_6H_5CHO, 20,5% α-бромфенилуксусной к-ты и 14,4% III. По аналогии с предыдущими исследованиями (Barnes, Prochaska, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3188) высказано предположение, что ArBr образуются за счет декарбоксилирования промежуточного ацилгипобромита ArCOOBr, а бромированные к-ты — за счет бромирования свободных к-т, образовавшихся при взаимодействии HBr и воды с ArCOOBr. Следы H_2O благоприятствуют второй р-ции. Показано, что *n*-нитробензойная к-та (IV) чрезвычайно легко вступает в вышеописанную р-цию. Ag-соль IV дает 57,6% нитробромбензола (V) и 34,6% IV, Hg-соль IV — 49,3% V и 31,6% IV. Na-, Cu-, Ca-, Mg-, Pb- и Al-соли IV не реагируют с бромом. Ag-соли I, III и IV получают по описанной методике (Zingaro и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 575). Cu-, Hg- и Al-соль IV получены аналогичными методами. Ag-соль II получают, растворяя II в водн. р-ре Na_2CO_3 и прибавляя $AgNO_3$. Ca- и Mg-соли IV получают, нагревая к-ту с водн. суспензией CaO или MgO. Na-соль IV получают из IV и NaOH. Ca-, Mg- и Na-соли кристаллизуют из воды. 2 *экв* Br_2 в CCl_4 прибавляют к суспензии исследуемой соли в CCl_4 и кипятят 2—2,5 часа. Н. В.

3853. О бромпроизводных 1,1′-динафтил-8,8′-дикарбоновой кислоты. Галиновский, Святлый (O pochodnych bromowych kwasu 1,1′-dwunaftylo-8,8′-dwukarbonowego. Galinowski S., Swiatly S.), Przem. chem., 1955, **11**, № 3, 140—141 (польск.; резюме русск., англ.)
Новый метод синтеза 4,4′-дибром-1,1′-динафтилдикарбоновой-8,8′ к-ты (I) прямым бромированием 1,1-динафтил-8,8′-дикарбоновой к-ты (II). К взвеси 1 вес. ч. II в 2,5 вес. ч. сухого $C_6H_5NO_2$ добавляют 0,01 вес. ч. J_2 и 1 вес. ч. Br_2; перемешивают 2 часа, доводя т-ру до 130°, и выдерживают при этой т-ре 2 часа, выход I 40%. I при обработке 10 вес. ч. 25%-ного олеума (20—40°) дает 4,10-дибромантантрон (II) (кубовый краситель, яркооранжевый), выход 88%. II идентифицирован сравнением пробных окрасок и спектров поглощения ($\lambda_{макс}$ 230, 330 и 410 *мμ*) с аутентичными образцами. Т. А.

3854. О некоторых 1,3-дизамещенных нафталина. I. Монозамещенные нафтонитрилы и нитронафтилгидразины. Верталье, Санье (Sur quelques dérivés 1,3-disubstitués du naphtalène. I. Naphtonitriles monosubstitués et nitronaphtylhydrazines. Vertalier S., Sannié Ch.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 2, 234—238 (франц.)

Цель работы заключалась в синтезе 1-нитронафтил-3-гидразина (I), 3-нитронафтил-1-гидразина (II), 1-оксинафтальдегида-3 (III) и 1-ацетоксинафтальдегида-3 (IV). I и II являются реагентами для определения альдегидов и кетонов. Напр., с ацетофеноном (V) и коричным альдегидом (VI) они реагируют на холоду в спирт. р-ре; 3-нитронафтил-1-гидразон V, т. пл. 195°; 1-нитронафтил-3-гидразон I, т. пл. 210°; 3-нитронафтил-1-гидразон VI, т. пл. 252°; 1-нитронафтил-3-гидразон VI, т. пл. 190°. С помощью I или II можно обнаружить при кипячении р-ра 0,005 *мг* формалина и бензальдегид при конц-ии до 0,01%. I и II непригодны для идентификации моносахаридов. III и IV могут служить для обнаружения стероидных сапогенинов при их хроматографии на бумаге. I и II были получены из 1,3-динитронафталина (VII). Синтез последнего осуществлен двумя методами: 1) нитрованием β-нафтола (Morgan, Evans, J. Chem. Soc., 1919, **115**, 1126) был получен 2,4-динитронафтол, в котором затем гидроксил был замещен на хлор; дегалоидирование 1-хлор-2,4-динитронафталина (VIII) проведено нагреванием 40 *г* VIII и 10 *г* C_6H_5COOH до 160° и прибавлением смеси 40 *г* C_6H_5COOH и 20 *г* Cu-порошка; VII очищен хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 147—147,5° (из бзл.). 2) Нитрованием тетралина (Schroeter, Liebigs Ann. Chem., 1921, **426**, 43) был получен 1,3 динитротетралин, который дегидрировали по ранее известному методу (Vesely, Dvorak, Bull. Soc. chim. France, 1923, **33**, 319). Восстановлением VII Na_2S (Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1944, **75**) был получен 3-нитро-1-нафтиламин (IX) с выходом 70%, очищ. кристаллизацией из разб. HCl. Из маточных р-ров было выделено небольшое кол-во 1-нитро-3-нафтиламина (X). Диазотированием IX и X и восстановлением диазосоединений $SnCl_2$ + HCl (к-та) при —5° были получены I·HCl·H_2O и II·HCl·H_2O, т. пл. 200—205° (разл.; из 1 н. HCl). Диазотировали 4,5 *г* IX·HCl и диазосоединение приливали к кипящей смеси 500 *г* H_2SO_4 и 250 *мл* воды; выход 3-нитронафтола-1 97%, т. пл. 169° (из хлф.); 3-нитро-1-ацетоксинафталин, т. пл. 172—173° (из сп.). Восстановлением последнего H_2 в этилацетате, в присутствии скелетного Ni получали 3-амино-1-ацетоксинафталин, т. пл. 156—158°, который при гидролизе HCl (к-той) дал хлоргидрат 3-аминонафтола-1; 3-аминонафтол-1 легко окисляется и не мог быть очищен. К 3 *г* фторбората 3-диазонафтола-1 прибавляли при 0° 50 *мл* р-ра, содержащего 3,5 *г* KCN и 3,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; выход 1-ацетоксинафтонитрила-3 (XI) 30%, т. пл. 117—118° (из разб. сп.). Суспензию 0,4 *г* XI в 20 *мл* эфира насыщали при 0° HCl (газом), добавляли 2 *г* безводн. $SnCl_2$, вновь насыщали HCl и после стояния в холодильнике выделяли 0,7 *г* хлорстанната 1-ацетоксинафтальдимина-3, из которого действием воды получали IV, т. пл. 97—98° (из петр. эф.), семикарбазон, т. пл. 240° (разл.; из сп.). Гидролиз IV 2 н. HCl дал III, т. пл. 167—169° (из бзл.). Из IX получали 3-нитронафтонитрил-1, т. пл. 180—185° (после хроматографирования на альбумине № 1), восстановление его безводн. $SnCl_2$ дало 3-аминонафтонитрил-1, т. пл. 116—118°, ацетат, т. пл. 260°. П. А.

3855. **О некоторых 1,3-дизамещенных нафталина. II. Нафторезорцин.** **С а н ь е, В е р т а л ь е** (Sur quelques dérivés-1,3 disubstitutés du naphtalene. II. Naphtoresorcine. S a n n i é Ch., V e r t a l i e r S.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 2, 238—240 (франц.)

Описан синтез 1,3-диоксинафталина (II) из 1,3-динитронафталина (II). Попытки получения фторбората 1,3-нафталин-*бис*-диазония (с целью его дальнейшего превращения в 1,3-диацетоксинафталин) не привели к цели. Восстановлением 1-(*п*-толуолсульфонилокси)-3-нитронафталина в условиях, описанных ранее (см. сообщение I, реф. 3854) для восстановления 1-ацетокси-3-нафтиламина получен 1-(*п*-толуолсульфонилокси)-3-нафтиламин (III). К р-ру 0,5 *г* III в 2 *мл* ацетона добавляют 1 *мл* 33%-ной HBF_4 и, при 0°, р-р 0,125 *г* $NaNO_2$ в 0,5 *мл* воды; осадок промывают HBF_4, спиртом и эфиром и сушат в вакууме; выход фторбората 1-(*п*-толуолсульфонилокси)-3-нафтилдиазония (IV) 0,5 *г*. Полученный IV кипятят с 1 *мл* CH_3COOH + 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выпаривают в вакууме досуха и остаток растворяют в воде; 1-(*п*-толуолсульфонилокси)-3-оксинафталин (V) извлекают бензолом и хроматографируют на Al_2O_3, вымывая эфиром; т. пл. V 109—111° (из сп.), с $FeCl_3$ дает желтое окрашивание. Аналогичной обработкой фторбората 1-ацетокси-3-нафтилдиазония получают 1,3-диацетоксинафталин, т. пл. 52—54°, который при гидролизе спирт. NaOH дает I; 5 *г* II восстанавливают H_2 в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии скелетного Ni, промытого CH_3COOH; выход 1,3-диацетиламинонафталина (VI) 95%, т. пл. 264°. 5 *г* VI нагревают с 40 *мл* 1 н. H_2SO_4 2 часа в автоклаве при 160—180° и выделяют I из р-ра высаливанием; выход I 70%, т. пл. 122—123° (из бзл.). А. П.

3856. **2,3-Производные нафталина. Часть I. Нитрование N-ацетил-3-нитро-1-нафтиламина.** **У о р д, К о у л с о н, Х о к и н с** (2,3-derivatives of naphthalene. Part I. The Nitration of N-acetyl-3-nitro-1-naphthylamine. W a r d E. R., C o u l s o n T. M., H a w k i n s J. G.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4541—4545 (англ.)

N-ацетил-3-нитро-1-нафтиламин (I) с дымящей HNO_3 дает смесь 3,5- (II) и 3,8- (III) динитропроизводных, а не 2,3-динитропроизводное (Hodgson, Turner, J. Chem. Soc., 1943, 635). Их «2,3-динитронафталин» и «3-нитро-2-нафтиламин» являются смесями 1,6- (IV) и 1,7- (V) динитронафталинов и соответственно 5-(VI) и 8-(VII) нитро-2-нафтиламинов, следовательно, константы, данные для 3-нитро-2-нафтиламина, не верны. Нитрованием I дымящей HNO_3 в присутствии CH_3COOH и BF_3 также получена смесь II и III. Диазотированием II или III и удалением аминогруппы получены IV, т. пл. 164—165°, и V, т. пл. 157—158°. Строение II, III, IV и V подтверждено их ИК-спектрами. Каталитич. восстановлением IV и V получены VI и VII соответственно; из 1,3-динитронафталина (VIII) получены 3-нитро-1-(IX) и 4-нитро-2-(X) нафтиламины. Можно предполагать, что при растворении в дымящей HNO_3 происходит образование соли у ацетамидогруппы и последующее дезактивирование замещ. ядра. Дальнейшее замещение может произойти в активное α-положение (5 или 8) незамещ. ядра. Кипячением 24 часа 2,5 *г* VIII с 9 *мл* циклогексена, 25 *мл* спирта и 0,25 *г* 10% Pd/C, фильтрованием и упариванием получают остаток, из которого кипящей 10%-ной HCl извлекают смесь IX и X (14%) (см. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 385), полученную смесь растворяют в 5-кратном кол-ве CH_3COOH и кипятят 30 мин. с незначительным избытком $(CH_3CO)_2O$, охлаждением выделяют I, выход ~80% (от IX); N,N-дитолуолсульфонил-IX, т. пл. 264—266°; из фильтрата разбавлением водой и охлаждением выделяют N-ацетил-X, выход ~ 20%; N,N-(дитолуол-*п*-сульфонил)-X, т. пл. 220—221°. 15 *г* I при сильном размешивании добавляют к 90 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), после размешивания 1,5 часа при т-ре от —6 до —10° выливают на 450 *г* льда и выделяют 14,2 *г* смеси нитропродуктов; ее гидролизуют кипячением 2 часа с 9 объемн. ч. 50%-ной (по объему) H_2SO_4 и 7 ч. спирта. После этого выливают на 450 *г* льда и подщелачиванием NH_4OH при 0° выделяют смесь динитроаминов, растворяют в C_6H_6 и осаждают их хлоргидраты пропусканием HCl-газа; из смеси экстракцией лигроином выделяют 2,24 *г* III, т. пл. 179,5—180,5° (из водн. пиридина), N-ацетил-III, т. пл. 206—

207°; из нерастворенного остатка выделяют 2,47 *г* **II**, т. пл. 225—226° (из водн. сп.), N-ацетил-**II**, т. пл. 260—262° (разл.). Сравнение ИК-спектров чистых **II** и **III** со спектром смеси позволило приблизительно оценить состав смеси, как 40% **II** и 60% **III**. 3,5-Динитро-N-(*n*-нитробензилиден)-1-нафтиламин, т. пл. 309—310° (из CH_3COOH); 3,8-динитро-N-(*n*-нитробензилиден)-1-нафтиламин, т. пл. 263,5—264,5° (из CH_3COOH); 1-(3,5-динитронафтилазо)-2-нафтол, т. пл. 315° (разл., из $C_6H_5NO_2$). В. И.

3857. 2,3-Производные нафталина. Часть II. Получение 2,3-динитронафталина и 3-нитро-2-нафтиламина. Уорд, Коулсон (2,3-Derivatives of naphthalene. Part II. Preparation of 2,3-dinitronaphthalene and 3-nitro-2-naphthylamine. Ward E. R., Coulson T. M.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4545—4547 (англ.)

По обычному методу 2,3-динитронафталин (**I**) и 3-нитро-2-нафтиламин (**II**) получают по схеме: 6-ацетил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**III**) → 6-ацетамидо-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IV**) → 6-ацетамидо-1,2,3,4-тетрагидро-7-нитронафталин (**V**) → 6-амино-1,2,3,4-тетрагидро-7-нитронафталин (**VI**) → 1,2,3,4-тетрагидро-6-нитро-7-нитрозонафталин → 1,2,3,4-тетрагидро-6,7-динитронафталин (**VII**) → **I** → **II** (см. Van Riy и др., Recueil trav. chim., 1951, **70**, 236); общий выход **I** 3,55% и **II** 1,56%. Разработан улучшенный метод получения **I** и **II** по этой же схеме. Основные усовершенствования метода заключаются в сокращении кол-ва полифосфорной к-ты на стадии бекмановской перегруппировки до $^1/_3$ (см. Horning с сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2680, 5151, 5153), что повысило выход **IV**, в переводе **V** в **VII** диазотированием и заменой диазогруппы на нитрогруппу в одну стадию и улучшением дегидрирования **VII**; общий выход **I** увеличен до 14,2% и **II** до 10%. К р-ру 120 *г* NaOH в 800 *мл* воды и 700 *г* льда прибавляют 100 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 50 *г* **III**, затем добавляют ~ 1300 *мл* спирта; спустя 48 час. нейтрализуют на фенолфталеин HCl (к-той) и разбавлением 10 *л* воды выделяют метил-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтилкетоксим (**VIII**), выход 95%, т. пл. 106° (из водн. сп.). 100 *г* **VIII** размешивают 10 мин. с 1 *кг* тетрафосфорной к-ты при 105° и выливанием в 8 *л* воды выделяют **IV**, выход 96%, т. пл. 104—106°. К 5 *г* **IV** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ приливают смесь 4,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 4,5 *мл* HNO_3, (*d* 1,42) при т-ре не выше 40°, размешивают 1 час и после стояния 16 час. получают **V**; из фильтрата выливанием в 200 *мл* воды спустя 2 дня выделяют еще **V**, общий выход 38%, т. пл. 133—135° (из сп.). 60 *г* **V** кипятят 30 мин. с 300 *мл* спирта и 300 *мл* 50%-ной H_2SO_4, выливают в 6 *л* ледяной воды и нейтр-цией NH_4OH при 0° выделяют **VI**, выход почти колич., т. пл. 126—127°. 10 *г* **VI** диазотируют р-ром 4,2 *г* $NaNO_2$ и 21 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) при т-ре ниже 20° и выливают в 42 *мл* CH_3COOH при т-ре ниже 30°; спустя 30 мин. извлекают примеси 3 × 250 *мл* эфира и отделяют декантацией, после чего пасту растворяют в 100 *мл* ледяной воды и р-р вводят под поверхность свежеприготовленной смеси р-ров 65 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 250 *мл* воды, 65 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 *мл* воды и 130 *г* $NaNO_2$ в 500 *мл* воды, при сильном размешивании в течение 1 часа и оставляют стоять до прекращения выделения газа; осадок отделяют, промывают водой и кипящим CH_3OH извлекают **VII**, кроме того, часть **VII** дополнительно получают упариванием маточного р-ра, выход 55%, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). К 10 *г* **VII** приливают при 100° *г* 4,6 *мл* Br_2 до прекращения выделения HBr, нагревают до 170—190° и по охлаждении из остатка извлекают спиртом, выход 74%, т. пл. 172—174°. Из **I** получают **II** (Hodgson, Ward, J. Chem. Soc., 1949, 1187; Ward и др., J. Chem. Soc., 1951, 2974), выход 70%, т. пл. 115—116° (из петр. эф.). В. И.

3858. Взаимодействие 2-бензолсульфамидо-1-бромнафталина с хлором. Белл, Гибсон (The interaction of 2-benzenesulphonamido-1-bromonaphthalene with chlorine. Bell F., Gibson J. A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4635—4638 (англ.)

В развитие предшествующих работ по хлорированию сульфонилпроизводных β-нафтиламина (РЖХим, 1955, 31606) изучено хлорирование 2 бензолсульфамидо-1-бромнафталина (**I**). Из реакционой смеси выделены 2-бензолсулфамидо-1,4-дихлор (**II**), 2-бензолсульфамидо-1-бром-1,3,4-трихлор (**III**), 2-бензолсульфамидо-1,1,3,4-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IV**) и два в-ва неизвестного строения А и Б, устойчивые к действию конц. HCl при нагревании; А восстанавливается Zn до 2-бензолсульфамидо-1-хлорнафталина (**V**) (т. пл. 131°); при нагревании выше т-ры плавления образует 2-бензолсульфамидо-1,4-дихлорнафталин (**VI**). При взаимодействии с анилином А дает, вероятно, 2-бензолсульфамидо - 1-бром-1,4-дихлор -1,2 -дигидронафталин, легко восстанавливающийся до **V**, а Б — 1-бром-2-сульфамидо-3-анилино-4-хлорнафталин (т. пл. 195—196°), гидролизующийся до 3-анилино-1-бром-4-хлор-2-нафтиламина; с пиридином А образует соединение, устойчивое к восстановлению и к гидролизу, а Б дает **VI**. На основании этих р-ций А можно считать 2-сульфобензамид-1-бром-1,3,4,6,7-пентахлор-1,2,3,4,6,7-гексагидронафталином (**VII**), а Б изомером **VII**. Для подтверждения строения некоторых продуктов разложения проведено термич. разложение 1-бром-1,3,4-трихлор-2 -(*n*-толуолсульфимидо)-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**VIII**) и взаимодействие 1,1,2,3,4-пентахлор-2-ацетамино-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**IX**) с анилином, приведшее к 1,1,4-трихлор-2-ацетамино-3-анилино-1,4-дигидронафталину (**X**). 1,1,3,4-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагидро-2-(*n*-толуолсульфимидо)-нафталин не способен к дальнейшему присоединению Cl_2 и Br_2; 2-бензолсульфамидо-1,6-дихлор- и -1,6-дибромнафталин (**XI**) при хлорировании образуют 1,1,3,4,6-пентахлор-(**XII**), или 1,6-дибром-1,3,4-трихлор-2-бензосульфимидо-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XIII**). Из 2-бензосульфамидо-6-бром-1-хлорнафталина получают 2-бензолсульфимидо-6-бром-1,1,3,4-тетрахлор-1,2,3, 4- тетрагидронафталин, т. пл. 186°; из 2-бензосульфамидо-6-хлорнафталина получают **XII**, т. пл. 178—180°. Из 1,6-дибром-2-нафтиламина и $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине получают **XI**, т. пл. 169° (из CH_3COOH). Вводят 3 моля Cl_2 в р-р **XI** в $CHCl_3$ и получают **XIII**, т. пл. 195° (из хлф.). **XIII** образует с анилином 3-анилино-2-бензолсульфимидо-1,6-дибром-4-хлорнафталин, т. пл. 196° (из CH_3COOH), а с пиридином — ангидропиридиновое производное, т. пл. 280°. Восстановлением **XIII** Zn в CH_3COOH при кипении получают 2-бензолсульфамидо-6-бром-1-хлорнафталин, т. пл. 153° (из CH_3COOH). При нагревании до 200° **XIII** выделяет Br_2. Р-цией 1,3,4-трихлор-2-нафтиламина с 2 молями $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине получают 1,3,4-трихлор-2-ди-(бензолсульфонил)-аминонафталин (**XIV**), т. пл. 262° (из CH_3COOH). Растворением в пиперидине **XIV** превращают в 2-бензолсульфамид-1,3,4-трихлорнафталин, т. пл. 213° (из CH_3COOH). При пропускании 3,5 моля Cl_2 в р-р 10 *г* **I** в $CHCl_3$ на холоду выделяют 2 *г* А, т. пл. 195° (разл., из хлф. или CH_3COOH), Б, т. пл. 187°, **III**, т. пл. 158° (из CH_3COOH), и **IV**, т. пл. 145°; последние три в-ва отделяют от А на основе их большой растворимости в $CHCl_3$. А и **IV** получают также растворением **I** в SO_2Cl_2, а Б — р-цией **I** с 3 молями SO_2Cl_2 в $CHCl_3$, наряду с небольшим кол-вом третьего в-ва В, т. пл. 161°. Из **I**, а также из 1,4-дихлор-2-нафтиламина растворением в SO_2Cl_2 получают **VI**, т. пл. 178° (из CH_3COOH). Хлорированием хлоргидрата 1-бром-2-нафтиламина в C_6H_6 хлором получают три в-ва, т. пл. 268—272° (из хлф.), 158—161° (из бзл.) и 102—104°

(из бзл.). Нагревают 2 *г* **VIII** до т-ры плавления и обработкой остатка по окончании выделения Br_2 и HCl горячей CH_3COOH выделяют 0,2 *г* 1-бром-1,4-дихлор-2-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталина, т. пл. 181—183°, образующего при восстановлении Zn в CH_3COOH 1,4-дихлор-2-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталин. **IX** прибавляют к охлажд. анилину, реакционную массу растворяют в воде и разложением разб. HCl получают **X**, т. пл. 132° (разл.). Т. К.

3859. Получение α- и β-нафтилфенилинденонов. Десульфирование инденонмоносульфокислот. Иванов (Preparation d'α- et β-naphtyl-phenyl-indones. Desulfonation des acides indone-monosulfoniques. Ivanoff Tch.), Докл. Болгар. АН, 1954, **7**, № 1, 33—36 (франц.; резюме русс.)

При дегидратации α-(α-нафтил)-β,β-дифенил-β-оксипропионовой к-ты (**I**), так же как и α-(β-нафтил)-β,β-дифенил-β-оксипропионовой к-ты (**II**) действием конц. (92,5—98,5%-ной) H_2SO_4 в течение 40 сек. — 5 мин. при 20° образующиеся 3-фенил-2-α-нафтилинденон-1 (**III**) (т. пл. 162—163°) или соответственно 3-фенил-2-β-нафтилинденон-1 (**IV**) (т. пл. 165,5—166,5°) легко сульфируются, вследствие чего они могут быть получены после разбавления водой лишь с небольшим выходом. Высаливанием NaCl выделяют Na-соли моносульфокислоты **III** (**V**), т. пл. 250—252° (из сп.), или, соответственно, моносульфокислоты **IV** (**VI**), т. пл. 264—266°. Положение сульфогруппы в **V** и **VI** автором не установлено. Десульфированием **V** и **VI** путем нагревания с 27,5—30%-ной H_2SO_4 под давлением (205°, 9 час.) получают с хорошим выходом **III** и **IV**, которые очищают хроматографированием на Al_2O_3, с последующим вымыванием петр. эфиром. **III** и **IV** можно получать таким путем с выходом ~65% и без выделения **V** или **VI**, разбавляя р-р **I** или **II** в 98,5%-ной H_2SO_4 водой до получения 30—40%-ной H_2SO_4 и нагревая 11 час. при 205°. После кипячения (10 час.) р-ра **I** и $SOCl_2$ в CCl_4 удается выделить только α-(α-нафтил)-β,β-дифенилэтилен, т. пл. 79—81°. Напротив, при дегидратации **I** или **II** действием $POCl_3$ в среде C_6H_6 (Koelsch C. F., Prill E. J., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1296) получают после хроматографирования на Al_2O_3 **III** (выход 56,4%) или соответственно **IV** (36%). **I** (т. пл. 177—178°) и **II** [т. пл. 188—189° (из сп.)] синтезируют с выходом 65% из α- (и соответственно) β-$C_{10}H_7CH(MgBr)COOMgCl$ и бензофенона, взятого с избытком 50%. Л. Э.

3860. Конденсация перинафтанона-7 и 8-метилперинафтанона-7 по Штоббе. Паттон, Доб (The Stobbe condensation with perinaphthanone-7 and 8-methylperinaphthanone-7. Patton James W., Daub Guido H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 1954—1955 (англ.)

Описано получение β-карбэтокси-β-(перинафтилиден-7)-пропионовой (**I**) и β-карбометокси-β-(8-метилперинафтилиден-7)-пропионовой (**II**) к-т конденсацией по Штоббе из перинафтанона-7 (**III**) и 8-метилперинафтанона-7 (**IV**). Строение **I** доказано окислением его до **III**. Циклизацией 0,25 моля β-(1-нафтил)-пропионовой к-ты в присутствии 160 *мл* безводн. HF получают **III**, выход 83%, т. кип. 136—140°/0,1 *мм*, т. пл. 81—82° (из CH_3OH). Р-р 0,11 моля **III** в 0,0172 моля диэтилового эфира янтарной к-ты (**V** — к-та) прибавляют к р-ру 0,0123 *г-атома* K в 20 *мл* *трет*-C_4H_9OH в атмосфере N_2, кипятят 1 час, по охлаждении подкисляют 2 *мл* конц. HCl в 50 *мл* воды, отгоняют *трет*-C_4H_9OH в вакууме и извлекают эфиром; из эфирного р-ра извлекают **I** насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и подкислением выделяют **I**, выход 43%, т. пл. 172—173° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 231 и 312 *мμ* (lg ε 4,54 и 4,06). К 1,00 *г* **I** и 5 *мл* 1 н. NaOH в 100 *мл* воды приливают 30 *мл* C_6H_6, затем при 0° 150 *мл* 0,66%-ного р-ра $KMnO_4$ в течение 2 час. при размешивании, подкисляют по конго и извлекают 30 *мл* C_6H_6, бензольный слой промывают 10%-ным $NaHCO_3$, выделяют **III**, выход 61%. Р-р 0,0414 *г-атома* K в 44 *мл* *трет*-C_4H_9OH смешивают с 0,0465 моля диметилового эфира **V** и смесь прибавляют к 0,01 моля **IV** (сначала вводят

I R = H, R′ = $C(COOC_2H_5)CH_2COOH$

II R = CH_3, R′ = $C(COOCH_3)CH_2COOH$

III R = H, R′ = O; **IV** R = CH_3, R′ = O

10 *мл*, затем, постепенно остальное при ~50°, 3 часа), нагревают 2 часа, по охлаждении подкисляют соляной к-той и отгоняют *трет*-C_4H_9OH, эфирный экстракт промывают 1 н. NH_4OH, подкислением аммонийного р-ра выделяют **II**, выход 29%, т. пл. 190—191° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 232 и 312 *мμ* (lg ε 4,53 и 4,04). Т. К.

3861. Внутримолекулярное ацилирование. Часть V. Получение и циклизация некоторых метоксизамещенных 1-нафтилуксусной, пропионовой, масляной и α-этилглутаровой кислот. Грин, Хей (Intramolecular acylation. Part V. Preparation and ring closure of some methoxy-1-naphthyl-acetic, -propionic, -butyric, and -α-ethylglutaric acids. Green A. L., Hey D. H.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4306—4318 (англ.)

Осуществлен синтез и изучена циклизация ряда 1-нафтилпроизводных алифатич. к-т (**Iа—г**; **IIб—г**; **IIIа, б**; **IVа—г**). **Iа** синтезирован из 1-ацетил-4-метоксинафталина (**V**) через 4-метокси-1-нафтилтиоацетоморфолид (**VI**), а **Iб—г** — из соответствующих метокситетралонов р-цией с $CH_2BrCOOCH_3$ по Реформатскому с последующими дегидратацией и дегидрированием; аналогично р-цией с $CH_2BrCH_2COOC_2H_5$ получен **IIг**; **IIIа** (т. пл. 127°) и **IIIб** (т. пл. 141—142°) получены известными способами (Buchmann и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 825, 2750). **IIб** и **IIв** синтезированы из соответствующих метоксинафтилбромидов через 2-метоксинафтилэтанолы и 2-метоксинафтилэтилбромиды, подвергаемые затем карбоксилированию, а **IVа—г** получены по описанному методу (J. Chem. Soc., 1950, 1683). Циклизация осуществлена действием полифосфорной к-ты или 85%-ной H_2SO_4 на **I—IV** и $SnCl_4$ на хлорангидриды **I—IV**, в отдельных случаях для циклизации к-т использован $SnCl_4$, а хлорангидридов $AlCl_3$. Применение H_2SO_4 допустимо лишь при наличии в молекуле циклизуемого в-ва соответствующего активированного положения, при отсутствии которого преобладает р-ция сульфирования. Для **I—III** наличие OCH_3-группы в положениях 5 и 7 способствует циклизации в положение 8, а наличие OCH_3-группы в 6 направляет циклизацию в положение 2. Незамещ. 1-нафтилуксусная к-та (**VII**) превращается при циклизации в аценафтенон (**VIIIа**), **Iб** и **Iг** — в метоксипроизводные **VIIIа** (**VIIIб** и **VIIIв**), а **Iа** и **Iв** не циклизуются. Аналогично **IIб** и **IIг** дают метоксиперинафтаноны (**IXб** и **IXв**), **IIв** — 3′-метокси-4,5-бензинданон-1 (**X**). Из **IIIа** получен 1,2,3,4-тетрагидро-9-метокси-1-оксофенантрен (**XIа**), а из **IIIб** — 8-метоксигомоперинафтанон (**XII**). Циклизация **IVа—г** идет только в положение 2 и дает соответствующие производные 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксофенантрена (**XIб—д**). Определены УФ-спектры всех полученных циклич. кетонов. 2 *г* **VI** (полученного из **V**) кипятят 5 час. с 4 *мл* лед. CH_3COOH, 0,8 *мл* воды и 0,6 *мл* H_2SO_4 и по охлаждении и разбавлении водой выделяют 4-окси-1-нафтилуксусную к-ту, т. пл. 202—204° (разл., из воды). Суспензию 2 *г* **VI**, 2,5 *мл* воды, 2,5 *мл* спирта и 2 *г* KOH кипятят 24 часа, добавляя для поддержания постоянного объема 3 раза по 2 *мл* 50%-ного спирта; р-р

разбавляют водой и получают **Iа**, выход 0,7 *г*, т. пл. 147—148° (из воды). 2-*о*-Метоксифенилэтанол (т. кип. 98—100°/0,05 *мм*) превращают в 2-*о*-метоксифенилэтилбромид и затем в 2-*о*-метоксифенилэтилмалоновую к-ту (т. пл. 137—139°), декарбоксилирование которой при 175° дает γ-*о*-метоксифенилмасляную к-ту, выход колич., т. кип. 130—140°/0,03 *мм*, т. пл. 39°, последняя при циклодегидратации превращается в 5-метокситетралон-1 (**XIIа**), т. пл. 88—89° (из петр. эф.). К 2 *г* активированной Zn-фольги прибавляют 4,2 *г* **XIIа**, 28 *мл* эфира, 28 *мл* C_6H_6, 2 *мл* $CH_2BrCOOCH_3$ и следы J_2, смесь кипятят 5 час., прибавляя 4 раза через каждые 45 мин. по 2 *г* Zn, а через 1,5 часа еще 2 *мл* $CH_2BrCOOCH_3$, обрабатывают обычным методом и образовавшийся оксиэфир кипятят 20 мин. с 10 *мл* 90%-ной HCOOH, удаляют HCOOH в токе воздуха, полученный ненасыщ. эфир кипятят 4 часа с 15 *мл* воды, 15 *мл* CH_3OH, 3 *г* KOH и выделяют 3,5 *г* ненасыщ. к-ты (**XIII**), т. пл. 166—168° (из CH_3OH). Дегидрирование **XIII** серой при 200—230° в течение 30 мин. дает **Iб**, выход 60%, т. пл 195—196° (из водн. CH_3OH). Аналогично через 7-метокситетралон-1- (**XIV**) (выход 85%, т. пл. 60—61°), 6-метокситетралин (выход 71%, т. кип. 125—135°/15 *мм*), 6-метокситетралон-1 (**XV**) (т. пл. 77,5—78,5°) и ненасыщ. к-ту, изомерную **XIII** (выход 0,4 *г* из 2,7 *г* **XV**), получен **Iв**, т. пл. 155—157° (из водн. CH_3OH). **I г** (т. пл. 153—154°) получен аналогично из **XIV**. Р-р 23,5 *г* 1-бром-5-метоксинафталина (полученного из 1-бром-5-нитронафталина через 5-бром-1-нафтиламин) и 7,6 *мл* C_2H_5Br в 150 *мл* сухого эфира прибавляют за 1 час к 4,9 *г* Mg-стружки, кипятят 1 час, охлаждают льдом с солью и прибавляют по каплям в течение 30 мин. р-р 14 *мл* окиси этилена в 25 *мл* эфира; перемешивают при 0° еще 30 мин. и оставляют на 12 час. при 20°, отгоняют эфир, остаток разлагают льдом и разб. HCl, экстрагируют эфиром и получают 1 *г* α-$C_{10}H_7OCH_3$ и 16,5 *г* 2-(5-метоксинафтил-1)-этанола (**XVI**), т. кип. 154—156°/0,3 *мм*, т. пл. 55° (из петр. эф.); **XVI** превращают в 2-(5-метоксинафтил-1)-этилбромид (**XVII**), т. кип. 130°/0,17 *мм*, т. пл. 34°. Р-р 3,9 *г* **XVII** и 1,1 *мл* C_2H_5Br в 30 *мл* сухого эфира прибавляют к 0,72 *г* Mg со следами J_2, смесь кипятят 5 час., эфирный слой быстро выливают на ∼10 *г* твердой CO_2, оставляют на 2 часа при 20° и обычным методом выделяют **IIб**, выход 2 *г*, т. пл. 183—184° (из лед. CH_3COOH). Аналогично 1-иод-6-метоксинафталин (46 *г*) превращают в 6-метоксиизомер **XVI** (выход 23 *г*, т. кип. 160°/0,1 *мм*), затем в соответствующий бромид, т. пл. 56—57° (из сп.), а из 3,47 *г* последнего получают **IIв**, выход 1,8 *г*, т. пл. 159—160° (из лед. CH_3COOH). Р-р 10 *г* **XIV** и 10,3 *г* $CH_2BrCH_2COOC_2H_5$ в 100 *мл* сухого толуола кипятят 3 часа с 1,4 *г* Mg-стружек, активированных J_2; р-р охлаждают, разлагают льдом и HCl, отделяют органич. слой, отгоняют р-ритель, остаток кипятят 2 часа с 25 *мл* воды, 25 *мл* CH_3OH и 10 *г* KOH, и выделяют 1,4 *г* ненасыщ. к-ты, т. пл. 138—140° (из CH_3OH-бзл.); дегидрирование 0,11 *г* к-ты с 0,018 *г* S при 220—240° в течение 30 мин. дает **II**, выход 0,06 *г*, т. пл. 158—160° (из водн. CH_3OH). 4-Метокси-изомер **XVI** (полученный из 1-бром-4-метоксинафталина) превращают в бромид, а затем в этиловый эфир 2-(4-метоксинафтил-1-этилмалоновой к-ты) (**XVIII**). К р-ру 4,5 *г* **XVIII** в 7 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 0,3 *г* 30%-ного р-ра KOH в CH_3OH при 30—35° прибавляют по каплям 0,86 *мл* $CH_2 = CHCN$, через 3 часа разбавляют 10 *мл* воды, нейтрализуют 2 н. HCl, экстрагируют эфиром и получают этиловый эфир α-(2-цианэтил)-α-2-(4-метоксинафтил-1)-этилмалоновой к-ты, который кипятят 2 часа с 4,5 *г* KOH в 5 *мл* спирта и 4 *мл* воды, добавляют 4 *мл* воды, кипятят еще 3 часа, спирт отгоняют и выделяют трикарбоновую к-ту, декарбоксилирование которой дает **IVа**, выход 2,0 *г*, т. пл. 137° (из $C_2H_4Cl_2$). Аналогично получены **IVб**, т. пл. 137°; **IVв**, т. пл. 148—149°; **IVг**, т. пл. 162°. Действием глутарового ангидрида на 2-метоксинафталин получены (для сравнения спектров поглощения) γ-(6-метоксинафтоил-2)-масляная к-та (**XIX**), т. пл. 176° (из ацетона), и γ-(2-метоксинафтоил-1)-масляная к-та (**XX**), т. пл. 108° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.); при окислении Br_2 они дали 6-метоксинафтойную-2 к-ту (т. пл. 195—196°; из $CH_3COOC_2H_5$) и 2-метоксинафтойную-1 к-ту (т. пл. 175°; из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.) соответственно. Циклизацию осуществляют 5 методами. А. К 5—10 *мл* полифосфорной к-ты прибавляют при 60° 0,5 *г* **VII**, медленно нагревают до 100°, через 30 мин. охлаждают льдом, извлекают эфиром и выделяют **VIIIа**, выход 0,18 *г*, т. пл. 119—120° (из водн. сп.). Б. К 10 *мл* 85%-ной H_2SO_4 при 0—5° прибавляют 0,45 *г* **IIб**, через 15 мин. медленно нагревают до 100°, по растворении охлаждают, выливают на лед, экстрагируют эфиром и выделяют **IXб**, выход 0,35 *г*, т. пл. 104—105° (из петр. эф.). В. К р-ру хлорангидрида, полученного нагреванием 0,2 *г* **IIб** в 2 *мл* C_6H_6 с 0,16 *г* PCl_5, охлажд. льдом, прибавляют р-р 0,2 *мл* $SnCl_4$ в 2 *мл* C_6H_6, через 2 часа разлагают льдом и HCl, экстрагируют эфиром и выделяют **IXб**, выход 0,13 *г*. Г. Суспензию 0,5 *г* **IIб** в 1 *мл* сухого толуола нагревают с 1 *мл* $SnCl_4$ 1 час на водяной бане, охлажд. смесь разлагают, экстрагируют эфиром и выделяют **XII**, выход 0,15 *г*, т. пл. 87—88° (из петр. эф.). Д. К 0,25 *г* **Iб** в 1 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,28 *г* PCl_5 и через 1 час отгоняют $POCl_3$ с C_6H_6 (2 × 5 *мл*) в вакууме, полученный хлорангидрид растворяют в 3 *мл* $C_2H_2Cl_4$ и прибавляют при 0—5° к 0,2 *г* $AlCl_3$ в 3 *мл* $C_2H_2Cl_4$, оставляют на 3 часа при 0—5°, затем на ∼16 час. при 20°, разлагают льдом и HCl, экстрагируют эфиром и выделяют **VIIIб**, выход 0,07 *г*, т. пл. 143—144° (из петр. эф.). Аналогично получены (приведены исходное в-во, методы циклизации, полученное в-во, т. пл. в °С): **VII**, Д, **VIIIа**, 119—120; **Iб**, А, Д, **VIIIб**, 143—144; **Iг**, А, **VIIIв**, 97—98 (из петр. эф.); **IIб**, А, Б, В, **IXб**, 104—105 (из петр. эф.);

I—IV VIII, IX, XII XI

I X=COOH; **II** X=CH_2COOH; **III** X=CH_2CH_2COOH; **IV** X=$CH_2CH(CH_2CH_2COOH)COOH$; **I—IVа** R=OCH_3; R^1=R^2=R^3=H; **б** R=R^2=R^3=H, R^1=OCH_3; **в** R=R^1=R^3=H, R^2=OCH_3; **г** R=R^1=R^2=H, R^3=OCH_3; **VIII** *n*=1; **IX** *n*=2; **VIII, IXа** R=R′=H; **б** R=OCH_3, R^1=H; **в** R=H, R^1=OCH_3; **XI а** R=R^2=R^3=R^4=H, R^1=OCH_3; **б** R=CH_2CH_2COOH, R^1=OCH_3, R^2=R^3=R^4=H; **в** R=CH_2CH_2COOH, R^1=R^3=R^4=H, R^2=OCH_3; **г** R=CH_2CH_2COOH, R^1=R^2=R^4=H, R^3=OCH_3, **д** R=CH_2CH_2COOH, R^1=R^2=R^3=H, R^4=OCH_3; **XII** *n*=3, R=OCH_3, R^1=H; **а** R=R′=H; **б** R=OCH_3, R^1=H; **в** R=H, R^1=OCH_3.

IIв, А, В, Д, **X**, 133 (из водн. CH_3OH); **IIг**, А, Д, **IXв**, 80—81 (из петр. эф.); **IIIа**, Б, **XIа**, 95—96 (из водн. сп.); **IIIб**, А, Б, Г, **XII**, 87—88 (из петр. эф.); **IVа**, Б, В, **XIб**, 212 (из водн. диоксана); **IVб**, Б, **XIв**, 157—158 (из водн. диоксана); **IVв**, А, Б, В, **XIг**, 193 (из водн. диоксана); **IVг**, Б, **XIд**, 144 (из водн. диоксана). Приведены кривые УФ-спектров **IIIб**, **VIIб**, **VIIIв**, **IXб**, **IXв**, **X**, **XIа**, **XIб**, **XIв**, **XIг**, **XIд**, **XII**, **XIX**, **XX** и метилового эфира **XIг**. Часть IV см. РЖХим, 1955, 9495, К. X.

3862. Торможение аутоокисления бензальдегида. Часть VI. Действие ряда полициклических ароматических углеводородов, представляющих интерес

по своим карциногенным свойствам. **Данн, Уотерс, Ройтт** (The retardation of benzaldehyde autoxidation. Part VI. The actions of a number of polycyclic aromatic hydrocarbons of carcinogenic interest. Dunn J. R., Waters William A., Roitt Ivan M.), J. Chem. Soc., 1954, Febr., 580—586 (англ.)

Детальное изучение кинетики торможения антраценом (I) и 1,2,5,6-дибензантраценом (II) р-ции аутоокисления бензальдегида (III), катализируемой перекисью бензоила, показало, что в начальной стадии обрыв цепи осуществляется присоединением к углеводороду радикала $C_6H_5COO\,O$—. Судя по дальнейшему течению р-ции, на примере I, II и 16 других полициклических углеводородов оказалось, что их можно разделить на 3 группы: А — углеводороды, обладающие в начальной стадии сильным тормозящим действием, но окисляющиеся в неактивные в-ва: I, 9-метилантрацен, нафтацен; Б — углеводороды, продукты окисления которых также обладают тормозящим действием: 5,6-циклопентан-1,2-бензантрацен, 1,2-бензантрацен, 10-метил-1,2-бензантрацен, 5-метил-1,2-бензантрацен, 10-изопропил-1,2-бензантрацен, 1,2,7,8-дибензантрацен, 3'-метил-1,2,5,6-дибензантрацен, II, 3,4-бензпирен, 20-метилхолантрен; В — углеводороды, которые обладают слабым тормозящим действием, но окисляются в в-ва, являющиеся сильными замедлителями аутоокисления III: пирен (IV) (?), 2-метил-3,4-бензфенантрен, 1,2,3,4-дибензфенантрен, хризен и фенантрен. За исключением IV, действие которого возможно объясняется не механизмом присоединения радикала, числа максим. свободной валентности $F_{макс}$ (РЖХим, 1953, 1614) находятся в прямолинейной зависимости от логарифма вычисленной реакционной способности углеводорода в начальной стадии р-ции. Найдено, что торможение аутоокисления III в конце р-ции в некоторой степени сопоставимо с величинами окислительно-восстановительных потенциалов хинонов, соответствующих применяемым углеводородам. Так как карциногенным действием обладают преимущественно углеводороды группы Б, то авторы считают возможным отметить связь между этими свойствами указанных в-в и способностью их или продуктов их окисления тормозить аутоокисление III в течение длительного периода. Часть V см. РЖХим, 1955, 45506. Г. П.

3863. Дегидратация *мезо*-дигидроантраценовых спиртов. I. 9,10-Дигидро-9-антрилкарбинол. Расширение цикла в серии дигидроантраценов. Ригоди, Тардье (Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. I. Le dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol. Extension de cycle dans la série du dihydroanthracène. Rigaudy Jean, Tardieu Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 12, 1347—1349 (франц.)

Установлено, что при дегидратации 9,10-дигидро-9-антрилкарбинола (I) основными в-вами получается 9-метилантрацен (II), при дегидратации кислыми в-вами происходит расширение цикла и образуется 2,3,6,7-дибензсуберен-4 (III). I получают восстановление 9,10-дигидроантрацен-9-карбоновой к-ты $LiAlH_4$ в эфире, или гидрированием ее метилового эфира $LiBH_4$ в тетрагидрофуране. Существуют две формы I: нестабильная с т. пл. 85—86° и стабильная с т. пл. 103—104°. Ацетат, т. пл. 61—62°, *п*-нитробензоат, т. пл. 153—154°, и тозилат, т. пл. 133—134°. При кипячении I с р-ром KOH в $C_5H_{11}OH$ или тозилата I с р-ром KOH в CH_3OH получают II, выход 98%. При нагревании до 150—200° I или тозилата I в CH_3COOH с $ZnCl_2$, $KHSO_4$ или $(COOH)_2$ получают III, выход 80—90%. III при гидрировании дает 2,3,6,7-дибензсуберан. М. Ч.

3864. Полифенолы, фуксоны и орто-хиноны ряда мезодифенилантрацена. Дюфресс, Этьенн, Бурдон (Polyphénols, fuchsones et orthoquinones de la série du mésodiphénylanthracène. Dufraisse Charles, Étienne André, Bourdon Jean), C. r. Acad. sci., 1953, 237, № 19, 1126—1129 (франц.)

С целью получения 9,10-дифенилантрахинона-2,3 (I) был синтезирован 2,3-диокси-9,10-дифенилантрацен (II). Однако I не удалось получить окислением II. Далее были сделаны попытки синтеза 3-окси-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (III), приведшие к получению двух его производных: метилового эфира (IV) и 1-ацетилимина (V). Фенилированием гистазарона (в виде его диацетильного производного) был получен 2-кето-3,9-диокси-9,10-дифенил-2,9-дигидроантрацен (VI),

C_6H_5 R O OR' C_6H_5
III R=O, R'=H
IV R=O, R'=CH_3
V R=$NCOCH_3$, R'=H

т. пл. 296° (из хлф.). Восстановлением VI KJ + + CH_3COOH получен II, довольно быстро изменяющийся на воздухе, т. пл. 226 и 241° (из бзл.). Строение II, а тем самым и VI, доказано его превращением в 2, 3-диметокси-9,10-дифенилантрацен. II с $C_6H_5N_2Cl$ дает 1-фенилазо-2,3-диокси-9,10-дифенилантрацен (VII), т. пл. 274° (из бзл.). Восстановление ($Zn + CH_3COOH$) VII дает соответствующий амин (VIII), который не удалось выделить вследствие его легкой окисляемости. Окисление VIII в р-ре хлорным железом не дало ожидаемый III. Однако окисление N-ацетильного производного (IX) привело к получению V. Основываясь на этом, было проведено восстановительное ацетилирование VII $Zn + (CH_3CO)_2O + CH_3COONa$ в 1-диацетиламино-9,10-дифенил-2,3-диацетоксиантрацен (X), т. пл. 222° и 252° (из CH_3COOH). Частичное дезацетилирование X р-ром KOH в CH_3OH на холоду дало IX, т. пл. 285—287° (из эф.). Окисление ($K_2Cr_2O_7 + CH_3COOH$) IX привело к получению V, т. пл. 241° (из бзл.). При попытках гидролиза V происходило осмоление. Метилированием VI CH_3J в присутствии K_2CO_3 был получен 2-кето-3,9-диметокси-9,10-дифенил-2,9-дигидроантрацен (XI), т. пл. 254° (из сп.), строение которого подтверждено сравнением его спектра поглощения со спектром VI (приведены кривые). XI был далее подвергнут превращениям, описанным для VI, т. е. из него был получен 2-окси-3-метокси-9,10-дифенилантрацен (XII), т. пл. 199° (из циклогексана), затем 1-фенилазо-2-окси-3-метокси-9,10-дифенилантрацен (XIII), т. пл. 230° (из CH_3COOH); восстановлением последнего Zn + HCl (к-той) в спиртовой среде был получен 1-амино-2-окси-3-метокси-9,10-дифенилантрацен, который (без выделения) был окислен в IV, т. пл. 249—250° (из эф.). Строение IV доказано получением, при конденсации с *о*-фенилендиамином 4-метокси-1',4'-дифенил-1,2,2',3'-нафтофеназина, т. пл. 287—288° (из CH_3COOH). Строение IV и V подтверждено также сравнением их спектров поглощения со спектрами 9,10-дифенилантрахинона-1,2 и 6-окси-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (приведены кривые). П. А.

3865. О химизме реакции дегалоидирования в ряду 1-галоидопроизводных антрахинона. Сообщение 2. Артемьев Н. И., Кретов А. Е., Ж. прикл. химии, 1953, 26, № 12, 1310—1313

Исследовалась р-ция превращения 1-хлор-(1-бром)-антрахинона (I) в антрахинон (II), которая проводилась при нагревании в органич. р-рителе (нитробензол, трихлорбензол, нафталин или дифенилоксид) в присутствии ацетата калия (III) и окиси меди. Показано, что эта р-ция сопровождается распадом III до CO_2 и гликолевой к-ты, выделенной в виде *п*-бромфенацилового эфира, т. пл. 141,8° (из 50%-ного сп.). Предпола-

гается, что восстановление **I** в **II** происходит за счет водорода **III**. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 51795.
Б. Ф.

3866. Исследование в ряду полициклических хинонов. II. 1,4-Диарилдиаминоантрахиноны. Докунихин Н. С., Курдюмова Т. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 617—622

Для проверки предположения, что нарушение копланарности молекулы сдвигает максимум поглощения в сторону коротких волн, исследованы спектры поглощения 1,4-диарилдиаминоантрахинона и 1,4-диарилдиамино-2,3-диметилантрахинона. Взаимодействием хинизарина (**I**) с соответствующими аминами синтезированы 1,4-ди-(*n*-толуидо)-(**II**), 1,4-ди-(*м*-ксилоидо)-(**III**) и 1,4-димезидидоантрахинон (**IV**). Бромированием **III** получен 1,4-*бис*-(2′,4′-диметил-6′-бромфениламино)-антрахинон (**V**). Строение **V** подтверждено восстановительным расщеплением на **I** и 4,6-бромксилидин (**VI**). Из 1,4-диаминоантрахинона (**VII**) и 6-бром-1,3,5-триэтилбензола (**VIII**) синтезирован 1,4-*бис*-(2′,4′,6′-триэтилфениламино)-антрахинон (**IX**). Хлорированием 2,3-диметилантрахинона (**X**) SO_2Cl_2 или метилированием лейкохинизарина действием CH_2O и последующим обменом оксигрупп на Cl синтезирован 1,4-дихлор-2,3-диметилантрахинон (**XI**). Взаимодействием **XI** с *n*-толуидином (**XII**) и мезидином (**XIII**) получены соответственно 1,4-(*n*-толуидо)-2,3-диметилантрахинон (**XIV**) и 1,4-димезидидо-2,3-антрахинон (**XV**). В случае **IV**, **V** и **IX** отсутствует поглощение в коротковолновой части видимого спектра и основной максимум сдвинут в сторону коротких волн, у **XIV**, кроме того наблюдается снижение молярного поглощения. Изменение окраски при наличии пространственных затруднений, вследствие присутствия в *o,o′*-положениях бензольного ядра заместителей, объясняется нарушением сопряжения бензольного и антрахинонового ядер и ослаблением внутренней H-связи. Приведены кривые поглощения видимого спектра **II**, **III**, **IV**, **V**, **IX**, **XIV** и **XV**. В смесь 51 *г* **XII**, 4,6 *г* конц. HCl, 10,5 *г* **I** и 1,05 *г* H_3BO_3 при 85° и размешивании вносят 0,65 *г* Zn-пыли, повышая т-ру до 95°, через 5 час. охлаждают до 75°, разбавляют 65 *мл* CH_3OH и отфильтровывают 15,8 *г* **II** (из C_6H_5Cl), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 645, 610 и 410 *мμ* (ε 1,51, 1,42 и 0,65). Смесь 5 *г* **I**, 5 *г* лейкохинизарина, 10 *г* лед. CH_3COOH, 3,4 *г* B_2O_3, 5 *г* хлоргидрата *м*-ксилидина и 45 *г* *м*-ксилидина перемешивают в точке N 7—8 час. при 115°, охлаждают до 70—80°, разбав я от 40 *мл* CH_3OH и отфильтровывают **III**, выход 72% (из C_6H_5Cl), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 635 и 400 *мμ* (ε 1,34 и 0,47). Аналогично из 2 *г* **I**, 2 *г* лейкохинизарина, 4 *г* лед. CH_3COOH, 1,36 *г* B_2O_3, 2 *г* хлоргидрата **XIII** и 12 *г* **XIII** получают **V**, выход 36% (очистка хроматографированием на Al_2O_3), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 630 и 585 *мμ* (ε 1,69 и 1,52). К смеси 22,25 *г* **III** и 190 *мл* $CHCl_3$ приливают при 20° и размешивании 20 *г* Br_2, нагревают реакционную массу до 60° и 1 час перемешивают; разбавлением 500 *мл* CH_3OH выделяют **V**, выход 91,7%, $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 620 и 575 *мμ* (ε 1,44 и 1,40). Смесь 4 *г* **VII**, 12 *г* **VIII**, 10 *г* нитробензола, 2,5 *г* Na_2CO_3 и 0,05 *г* Cu_2Cl_2 перемешивают 6 час. при 180—190°, охлаждают, разбавляют 50 *мл* CH_3OH и выделяют **IX**, выход 76% (из C_6H_5Cl и хроматографированием на Al_2O_3), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 630 и 585 *мμ* (ε 1,85 и 1,60). Смесь 14,2 *г* **X**, 45 *г* нитробензола, 13 *мл* $SOCl_2$ и 1,5 *г* J_2 перемешивают при 90—95° ~12 час., охлаждают и отфильтровывают **XI**, выход 66,6%, т. пл. 234—237° (из $C_6H_5NO_2$). Смесь 12 *г* 2,3-диметилхинизарина и 55 *мл* $SOCl_2$ кипятят 10 час. и после отгонки избытка $SOCl_2$ выливают в лед. CH_3COOH, отфильтровывают **XI** и кристаллизуют из лед. CH_3COOH. К смеси 40 *г* **XII**, 4 *г* безводн. CH_3COOK и 0,04 *г* Cu-порошка при 150° и размешивании прибавляют в течение 1 часа 4 *г* **XI**, перемешивают 3 часа при 160—170°, охлаждают до 70° и разбавлением до 60 *мл* CH_3OH выделяют **XIV**, выход 73,5%, фиолетовые призмы (из C_6H_5Cl и лед. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 610 и 440 *мμ* (ε 0,88 и 0,45). Аналогично из 20 *г* **XIII**, 2 *г* безводн. CH_3COOK, 0,04 *г* Cu-порошка и 2 *г* **XI** получают **XV**, выход 51% (из C_6H_5Cl), $\lambda_{макс}$ (в CCl_4) 655, 620 и 420 *мμ* (ε 1,41, 1,32 и 0,48). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 13977. Т. К.

3867. Синтез многоядерных углеводородов с конденсированным циклопентановым кольцом. Часть III. Применение реакции Дильса — Альдера. Сен-Гупта, Бхаттачария (Synthesis of polynuclear hydrocarbons with fused cyclopentane ring. Part III. Application of the Diels — Alder reaction. Sen Gupta Suresh Chandra, Bhattacharyya Anathjiban), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 12, 897—903 (англ.)

Ангидрид Δ^1-циклопентен 1,2-дикарбоновой к-ты (**I**) использован для получения соответствующих аддуктов диеновой конденсации с антраценом, 1-винилнафталином, 1,1-дициклогексенилом и 1,1′-дициклопентенилом. При декарбоксилировании и дегидрировании аддуктов получают соответствующие полициклич. углеводороды с конденсированным циклопентановым кольцом. Из смеси 2 *г* антрацена и 2 *г* **I** в 15 *мл* C_6H_6 после нагревания 8 час. на паровой бане и стояния в течение 12 час. при ~20° выделяют 0,8 *г* соответствующего аддукта, т. пл. 230° (из бзл.). Из смеси 10 *г* 1-винилнафталина и 11 *г* **I** в 15 *мл* сухого ксилола после нагревания в течение 2 час. при 139—142° и охлаждения в течение 2 дней выделяют аддукт — ангидрид 1,2-циклопентено-1,2,3,10а-тетрагидрофенантрен 1,2-дикарбоновой к-ты (**II**) с т. пл. 172—173° (из диоксана). После растворения **II** в кипящем р-ре KOH смесь подкисляют HCl и выделяют ангидрид 1,2-циклопентено-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен 1,2-дикарбоновой к-ты (**III**) с т. пл. 183° (разл., из сп.). Получают **III** также из охлажд., насыщ. HCl смеси, полученной при кипячении **II** с CH_3COOH в течение 1 часа. После нагревания 1,1 *г* **III** с 2,5 *г* Se при 300—320° в течение 24 час., сублимировавшийся продукт экстрагируют эфиром $C_{17}H_{14}O_3$, т. пл. 163° (из сп.), не окисляется пербензойной к-той. После кипячения 3 *г* **III** с конц. р-ром KOH до полного растворения, прибавляют CaO и смесь выпаривают, полученную кальциевую соль смешивают с CaO и подвергают сухой перегонке, получают 1,2 *г* сублимата с т. пл. 115—119° (из сп.). 1 *г* последнего нагревают с 3 *г* Se 24 часа при 300—320°, экстрагируют эфиром и остаток после удаления эфира перегоняют в вакууме над Na. Из дистиллата, очищ. через пикрат, получают 1,2-циклопентенофенантрен, т. пл. 136—137° (из сп.), пикрат, т. пл. 133—134° (из сп.), тринитробензольное производное, т. пл. 167° (из сп.). После нагревания 14 *г* 1,1′-дициклогексенила и 16 *г* **I** в 15 *мл* сухого ксилола при 150° в течение 9 час. отгоняют ксилол с паром и получают ангидрид 9,10-циклопентено-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,9а,10а-додекагидрофенантрен 9,10-дикарбоновой к-ты, выход 8 *г*, т. пл. 140° (из диоксана). После растворения этого ангидрида в кипящем KOH и обработки смеси HCl получают соответствующую дикарбоновую к-ту с т. пл. 187° (из сп.). При декарбоксилировании и дегидрировании ангидрида с CaO и Se в условиях, указанных для **III**, получают жидкую и твердую (0,8 *г*) фракции. Из последней, очищ. через пикрат, выделяют 9, 10-циклопентенофенантрен, т. пл. 149° (из сп.), пикрат, т. пл. 165—166°, тринитробензольное производное, т. пл. 191° (из сп.), и стифнат, т. пл. 182—183° (из сп.). После нагревания смеси 20 *г* 1,1′-дициклопентенила с 21 *г* **I** в 15 *мл* сухого ксилола до 140—150° в течение 6 час., стояния при ~20° в течение 12 час. и отгонки ксилола с паром,

из остатка выделяют соответствующий аддукт, выход 20 *г*, т. пл. 90° (из сп.). Соответствующую аддукту дикарбоновую к-ту получают способом, указанным выше, т. пл. 197° (из сп.). При декарбоксилировании и дегидрировании аддукта с CaO способом, указанным для **III**, получают продукт, при перегонке дающий жидкую с т. кип. 145—150°/8 *мм* и твердую фракции с т. кип. 200°/8 *мм*. Твердая фракция представляет собой трициклотриметиленбензол с т. пл. 97—98° (из сп.). Жидкая фракция при дегидрировании с Se при 300—320° также превращается в трициклотриметиленбензол. Часть II см. РЖХим, 1955, 11665. М. Ч.

3868. Непосредственное введение гидроксильных групп в пирантрон и *амфи*-изопирантрон. Бакхаус, Брэдли (The direct hydroxylation of pyranthrone and *amphi*-isopyranthrone. Backhouse Alan J., Bradley William), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4506—4507 (англ.)

Установлено, что при нагревании со смесью MnO_2, KOH и CH_3COOK как *амфи*-изопирантрона (**I**), так и пирантрона (**II**) (хотя и с меньшим выходом) образуется одно и то же диоксипроизводное (**III**), которое при метилировании дает диметоксипроизводное (**IV**). Окислением CrO_3 в лед. CH_3COOH **IV** превращается в 1,1-диантрахинонил-2,2′-дикарбоновую к-ту (**V**). Отсутствие CH_3O-групп в продукте окисления указывает, по мнению авторов, на то, что **III** является 10,10′-диокси-*амфи*-изопирантроном (**IV**) или его изомером — диоксипирантроном (**V**). Идентичность **III**, полученного из **I**

I, IV

I, II R=H
IV, V R=OH

II, V

и **II**, авторы истолковывают с позиций теории резонанса. 3 *г* **I** растирают с 3 *г* MnO_2 и добавляют смесь в течение 15 мин. к 30 *г* KOH и 3 *г* CH_3COOK при 220°. Плав нагревают 1 час при 240°, затем переносят в 500 *мл* воды, фильтруют и подкисляют фильтрат. Осадок отфильтровывают (2,45 *г*), растворяют в разб. р-ре KOH и хроматографируют на порошке целлюлозы; вымывая водой и подкисляя, получают **III**; в-во до 400° не плавится. Нагревая смесь 2 *г* **I**, 20 *г* KOH и 2 *г* CH_3COOK 1 час при 240°, получают 0,6 *г* **III**, а с малым выходом (0,05 *г*) — путем перемешивания 2 *г* **I**, 10 *г* KOH и 20 *мл* спирта при нагревании (1 час, 110°) с последующим добавлением 500 *мл* воды и продуванием воздуха (12 час.). 0,5 *г* мелкорастертого **III**, 1 *г* метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, 1 *г* K_2CO_3 и 50 *мл* трихлорбензола кипятят 12 час., фильтруют и упариванием получают **IV**; в-во не плавится до 400°; $\lambda_{макс}$ (в конц. H_2SO_4) 227 *мμ* (ε 53000), 282 *мμ* (ε 25500), 531 *мμ* (ε 24000), 630 *мμ* (ε 38500), λ мин 255 *мμ* (ε 32000), 560 *мμ* (ε 15000). 0,2 *г* **IV**, 0,2 *г* CrO_3 и 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 0,5 часа, добавляют 0,2 *г* CrO_3 и 2 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят еще 0,5 часа и фильтруют. Фильтрат разбавляют 100 *мл* воды, осадок переосаждают из щел. р-ра и получают 0,1 *г* **V**, т. пл. 352—355° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 271 *мμ* (ε 59000), 391 *мμ* (ε 13000), $\lambda_{мин}$ 335 *мμ* (ε 6000). Нагревая MnO_2, KOH и CH_3COOK с **II**, как указано выше для р-ции с **I**, но с 5-кратным увеличением загрузки реагентов, получают **III** (0,55 *г*), который при метилировании дает **IV**, идентичный с полученным из **I**. Н. С.

3869. О получении некоторых производных фурана. Онеста, Ферретти (Sulla preparazione di alcuni derivati furanici. Onesta Romeo, Ferretti Aldo), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 3, 288—296 (итал.)

Гидрированием продуктов конденсации фурфурола с уксусным и пропионовым альдегидами и ацетоном синтезированы соответствующие спирты, производные тетрагидрофурана. Последние действием $SOCl_2$ переведены в хлориды, из которых через Mg-органич. соединения получены соответственно 3-(тетрагидрофурил-2)-пропан (**I**), 4-(тетрагидрофурил-2)-бутан (**II**) и 3-(тетрагидрофурил-2)-2-метилпропан (**III**). При гидролизе 3-(тетрагидрофурил-2)-пропилмагнийхлорида (Gilman H., Hewlett A. P., Recueil trav. chim., 1932, 51, 93) избытком разб. HCl получен **I**, выход 75%, т. кип. 139—144°/758 *мм*, n_D^{20} 1,4242. Действием 119 *г* $SOCl_2$ на 144 *г* 4-(2-тетрагидрофурил)-бутанола-2 в 500 *мл* абс. C_6H_6 с последующим кипячением синтезирован 4-(тетрагидрофурил-2)-2-хлорбутан (**IV**), выход 75%, т. кип. 93°/ /13 *мм*, n_D^{20} 1,4505. К смеси 12,15 *г* Mg, активированного иодом, 81,3 *г* **IV** в 50 *мл* абс. эфира прибавлено несколько капель C_2H_5Br, после кипячения получен 4-(тетрагидрофурил-2)-2-бутилмагнийхлорид, который гидролизом превращен в **II**, выход 60%, т. кип. 54°/16 *мм* n_D^{20} 1,4275. При гидрировании 136 *г* α-фурфурилиденпропионового альдегида в 150 *мл* спирта над скелетным Ni (170—180°, 170—180 *ат*) получен 3-(тетрагидрофурил-2)-2-метилпропанол (**V**), выход 80%, т. кип. 104° / 13 *мм*, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,9836. Действием 119 *г* $SOCl_2$ на р-р 144 *г* **V** в 500 *мл* абс. C_6H_6 с последующим кипячением (30 мин.) синтезирован 3-(тетрагидрофурил-2)-2-метилпропилхлорид (**VI**), выход 83%, т. кип. 90° / 11 *мм*, n_D^{21} 1,4550, d_4^{20} 1,032. При взаимодействии р-ра 81 *г* **VI** в 50 *мл* абс. эфира с 12,15 *г* Mg с последующим гидролизом получен **III**, выход 55%, т. кип. 47—48°/13 *мм*, n_D^{21} 1,4237, d_4^{20} 0,8577. И. К.

3870. Основания Манниха из 2-ацетил-5-нитрофурана и 5-нитро-2-фурфуральацетона. Колдуэлл, Нобле (Mannich bases from 5-nitro-2-acetylfuran and 5-nitro-2-furfuralacetone. Caldwell H. Cecil, Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 5, 273—275 (англ.)

В связи с предполагаемым фармакодинамич. действием синтезированы основания Манниха (**I**, **II**), исходя из 5-нитро-2-ацетилфурана (**III**) или 5-нитро-2-фурфуральацетона (**IV**) и вторичных алифатич. или гетероциклич. аминов, причем **II** синтезированы для изучения влияния винилогии. Смесь 0,1 моля **III** или **IV**, 0,1 моля хлоргидрата амина, 1,5 *г* параформальдегида (**V**) и 1—2 капель конц. HCl в 20—25 *мл* абс. спирта кипятят 50 мин., добавляют 1,5 *г* **V**, кипятят 30 мин., теплый р-р выливают в 100 *мл* ацетона и при охлаждении получают хлоргидрат **I** или **II**, который кристаллизуют из смеси спирта-ацетона. Если применяют амин в виде основания, то его растворяют в 20—25 *мл* спирта и подкисляют конц. HCl до слабокислой р-ции на

а R = диметиламино, **б** R = диизопропиламино,
в R = 4-морфолинил, **г** R = 1-пипередил
д R = 2-метилпипередил

NO_2
O
$(CH{=}CH)_n{-}COCH_2CH_2R$
I $n = 0$
II $n = 1$

лакмус. Получены следующие хлоргидраты (перечислены в-во, выход в %, т. пл. °C): **Iа**, 20, 197—199; **Iб**, 63, 192; **Iв**, 51, 194; **Iг**, 50, 202—203°; **Iд**, 35, 196; **IIа**, 20, 198—200; **IIб**, 20, 181; **IIв**, 58, 196—198; **IIг**, 53, 205—207; **IIд**, 44, 210—211. Получен также хлор-

гидрат I (R-дибутиламино), выход 25%, т. пл. 177—179°. Р. О.

3871. Изучение реакции Принса. Сообщение I. О взаимодействии бутадиена с формальдегидом. Ханшке (Zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion. I. Mitteil.: Über die Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd. Hanschke Ernst), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 1043—1048 (нем.)

Действием избытка бутадиена (I) на водн. р-р CH_2O в присутствии H_2SO_4 или HCl (к-ты) получены 4-винил-1,3-диоксан (II), 3-метилолтетрагидропиранол-4-формаль (III) и Δ^3-дигидропиран (IV). Строение II доказано гидрированием в 4-этил-1,3-диоксан (V), который метанолизом превращен в пентадиол-1,3 (VI); VI действием HBr переведен в 1,3-дибромпентан (VII); цианированием VII получен динитрил (VIII), гидролизованный в α-этилглутаровую к-ту (IX), идентифицированную в виде моноанилида (X). Образование II и III объясняется первоначальным присоединением гидрата CH_2O к I в 1,2-положение и получением пентен-4-диола-1,3 (XI), переходящего при присоединении 1 моля CH_2O в II, а 2 молей — в III. Это подтверждается получением III при действии CH_2O на XI. IV в тех же условиях дает небольшие кол-ва III, а из II образуются лишь следы III. Метанолизом II превращен в XI с небольшим выходом. Из промежуточной фракции при выделении II и III (фракции А) получен продукт, которому приписано строение 4-метилолтетрагидропиранол-3-формаля (XII) или его стереоизомера; из остатка после выделения II, III и IV получен 3-метилолтетрагидропиранол-4 (XIII). XIII получен также при метанолизе III. Расщеплением XII 2,4-динитрофенилгидразином (XIV) получен 4-метилолтетрагидропиранол-3 (XV), ди-4-нитробензоат которого (XVa) отличается от ди-4-нитробензоата XIII (XIIIa). Смесь 19 *кг* 30%-ного р-ра CH_2O, 2,6 *кг* конц. H_2SO_4 и 18 *л* I размешивают 6 час. при 80°, охлаждают, нейтрализуют р-ром NaOH и разгонкой выделяют IV, выход 2,4%, т. кип. 92—93°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4475, d_4^{20} 0,9354; II, выход 14,2%, т. кип. 142—143°/761 *мм*, n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 0,9893; III, выход 12,6%, т. кип. 110°/12 *мм*, т. пл. 55—56°; фракция А, выход 857 *г*, т. кип. 145—105°/15 *мм*. Аналогично нагреванием (1 час, 80°) 4 *кг* 30%-ного р-ра CH_2O, 600 *г* конц. HCl и 1,6 *л* I получают IV, выход 3,8%; II, выход 23,3%; III, выход 33,2%. 2 моля II гидрируют (100°, 100 *ат*) в присутствии 1 *г* скелетного Ni-катализатора и получают V, выход 95,3%, т. кип. 138°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4242, d_4^{20} 0,9562. Из смеси 200 *г* V, 700 *мл* воды, 700 *мл* CH_3OH и 50 *г* конц. H_2SO_4 получают метилаль (выход 66,9%), который нейтрализуют NaOH, извлекают эфиром и получают VI, выход 60,8%, т. кип. 120—122°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4659, d_4^{20} 0,9863; ди-4-нитробензоат, т. пл. 89° (из разб. CH_3OH). Пропусканием сухого HBr (газа) в VI при 110° получают VII, выход 75,1%, т. кип. 75—77°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4992, d_4^{20} 1,613. К кипящему р-ру 152 *г* KCN в смеси 500 *мл* спирта и 250 *мл* воды приливают по каплям 179,6 *г* VII, размешивают 5 час., охлаждают, отфильтровывают выпавший KBr, р-ритель отгоняют в вакууме, экстрагируют эфиром и получают VIII, выход 71%, т. кип. 110°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 0,9531. Кипячением 30,5 *г* VIII с NaOH получают IX, выход 71,7%; X, т. пл. 153—154° (из толуола). Нагреванием (80° 3 часа) смеси 1 *кг* 30%-ного р-ра CH_2O, 200 *г* конц. H_2SO_4 и 210 *г* IV получают III, выход 9,7%. 500 *г* III, 1500 *г* CH_3OH, 1500 *г* воды и 200 *г* конц. H_2SO_4 медленно нагревают, получают метилаль, выход 84,2%; после нейтр-ции остатка NaOH и экстракции эфиром получают XI, выход 47,4%, т. кип. 106—109°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4621, d_4^{20} 0,9863. Нагреванием (80°, 6 час.) смеси 100 *г* XI, 800 *г* 30%-ного р-ра CH_2O и 100 *г* конц. H_2SO_4 и последующей дистилляцией получают II, выход 60 *г*, III, выход 22,5 *г* и 21,8 *г* обратного XI. Из фракции А выделяют 265 *г* кристаллич. III и фракцию с т. кип. 93—112°/20 *мм*, которую обрабатывают Br_2 в $CHCl_3$ до прекращения обесцвечивания, перегоняют, дистиллат обрабатывают (24 часа) KOH, фильтруют, фильтрат кипятят (6 час.) с металлич. Na и перегонкой получают III, выход 161 *г* и XII, выход 283 *г*, т. кип. 83—84°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4734, d_4^{20} 1,1579. К суспензии 70 *г* XIV в 500 *г* 10%-ной H_2SO_4 приливают по каплям при 80° 60 *г* XII, выделившийся 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют NaOH, упаривают, остаток извлекают спиртом и перегонкой, выделяют XV, выход 46,3%, т. кип. 127°/0,08 *мм*, n_D^{20} 1,4872, d_4^{20} 1,762; XVa, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). Метанолизом III 2%-ной HCl получают XIII, выход 83%, т. кип. 147°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4884, d_4^{20} 1,176; XIIIa, т. пл. 154—155° (из $CH_3COOC_2H_5$); диацетат, т. пл. 44,5° (из метилциклогексана-толуола); дибензоат, т. пл. 65,5° (из метилциклогексана-толуола); циклич. сульфит (получен взаимодействием с $SOCl_2$ в C_5H_5N), т. кип. 80—82°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 1,356; III в разб. CH_3OH подвергают восстановительному расщеплению H_2 (220°, 300 *ати*) над Cu-Cr-Ni-катализатором в присутствии H_3PO_4 и получают XIII, выход 20%. Из 835 *г* остатка после выделения II, III и IV получают XIII, выход 308 *г*, т. кип. 118—126°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4817, d_4^{20} 1,1436. Из смеси 1140 *г* II, 2000 *г* 30%-ного р-ра CH_2O и 200 *г* конц. H_2SO_4 в условиях, аналогичных взаимодействию I с CH_2O, получают III, выход 1,6%, и в-во невыясненного строения, выход 1,6 *г*, т. пл. 147—148° (из метилциклогексана). Н. П.

3872. Изучение реакции Принса. Сообщение II. О взаимодействии бутилена с формальдегидом. Ханшке (Zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion. II. Mitteilung: Über die Umsetzung von Butylen mit Formaldehyd. Hanschke Ernst), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 1048—1053 (нем.)

При взаимодействии смеси бутена-1 (Iа) и бутена-2 (Iб) на водн. р-р CH_2O в присутствии конц. H_2SO_4 реагирует только Iб с образованием 4,5-диметил-1,3-диоксана (II), 3-метилтетрагидропиранола-4 (III) и 2-метилтетрагидрофурана (IV), являющегося побочным продуктом. Р-ция изучалась при различных конц-иях H_2SO_4, т-рах и продолжительности. Наибольший выход получен при 80—90° (3 часа) и 20%-ах H_2SO_4 (от кол-ва р-ра CH_2O), а для непрерывного способа: 90° и 12%-ов H_2SO_4. Повышение т-ры снижает выход II и повышает выход III. Строение II доказано превращением в 2-метилбутандиол-1,3 (V). Для доказательства строения III дегидратирован в 3-метил-Δ^3-дигидропиран (VI), гидрированный в 3-метилтетрагидропиран (VII) и далее превращенный в 2-метил-1,5-дибромпентан (VIII); из VIII действием CH_3COOH получен диацетат 2-метилпентандиола-1,5 (IX), омыленный в 2-метилпентандиол-1,5(X), полученный также встречным синтезом из бутандиола-1,3-(XI) через 1,3-дибромбутан (XII), динитрил α-метилглутаровой к-ты(XIII) и диэтиловый эфир α-метилглутаровой к-ты (XIV). Строение IV доказано расщеплением до пентандиола-1,4 (XV). Действием HBr IV превращен в 1,4-дибромпентан (XVI), из которого получен динитрил α-метиладипиновой к-ты (XVII), омыленный в α-метиладипиновую к-ту (XVIII). Смесь 3 *кг* 30%-ного р-ра CH_2O, 200 *г* конц. H_2SO_4 и 2 *кг* технич. бутилена (Iв) (43,2%

Ia, 53—54% Iб) нагревают 7 час. от 80° до 100°, после охлаждения нейтрализуют NaOH, избыток Iв удаляют, выход продуктов р-ции (ПР) 1166 *г*. При нагревании в течение 3 час. при 80° выход ПР 1286 *г*. Описано также непрерывное проведение р-ции, максим. выход ПР (79,9%) получен при 48 час. и 120°. При разгонке ПР получают 4 фракции. Из 1 фракции (41 *кг*) повторной перегонкой, обработкой Br_2 и перегонкой над Na получают IV, выход 6554 *г*, т. кип. 80—81°, n_D^{20} 1,4102, d_4^{20} 0,8510, 172 *г* IV насыщают на холоду HBr, не прекращая тока HBr медленно нагревают до 110° и получают XVI, выход 85,4%, т. кип. 90—93°/19 *мм*, n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 1,6821, кипячением (12 час.) смеси 230 *г* XVI с 150 *г* NaCN в 1 *л* CH_3OH и 200 *мл* воды и экстракцией эфиром получают XVII, выход 20,8 *г*, т. кип. 153—160°/23 *мм*, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 0,950; из водн. слоя кипячением с NaOH, подкислением H_2SO_4, экстракцией эфиром получают XVIII, выход 26,2 *г*, т. пл. 59—60° (из ацетона), дианилид, т. пл. 172° (из толуола). Нагреванием (10 час., 200°) 172 *г* IV, 204 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* безводн. $ZnCl_2$ получают диацетат XV, выход 43,5%, т. кип. 100—101°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4238, d_4^{20} 1,2171 и ацетат пентен-3-ола-1(XIX), выход 41,5 *г*, т. кип. 48°/12 *мм*, 151°/153 *мм*, n_D^{20} 1,4202, d_4^{20} 0,9090. Гидролизом диацетата получают XV, выход 89,8%, т. кип. 122—123°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4472, d_4^{20} 0,9817, ди-4-нитробензоат, т. пл. 149° (из CH_3OH). Гидролизом XIX получают пентен-3-ол-1 (XX), т. кип. 55°/21 *мм*, 140—141°/758 *мм*, n_D^{20} 1,4356, d_4^{20} 0,8467. Гидрированием XX получен *н*-$C_5H_{11}OH$, 3,5-динитробензоат, т. пл. 46—47° (из сп.). К 43 *г* XX прибавляют (30°) смесь 110 *г* 30%-ной H_2O_2 с 100 *г* 80%-ной HCOOH, через 5 час. обрабатывают 2%-ным р-ром HCl в CH_3OH и получают 1,3,4-пентантриол (XXI), выход 20 *г*, т. кип. 110—112°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,4721; окислением XXI, KJO_3 в разб. H_2SO_4 получают CH_3CHO. Из 2 фракций выделяют II, т. кип. 134—135°, n_D^{20} 1,4230, d_4^{20} 0,9604; из 116 *г* II и 300 *г* 3%-ного р-ра HCl в CH_3OH получают V, выход 67,1%, т. кип. 114—115°/16 *мм*, d_D^{20} 1,4464, d_4^{20} 0,9870, дает два ди-4-нитробензоата, т. пл. 103—106° и т. пл. 124°. Из 3 фракции после отгонки с водяным паром не растворимых в воде в-в выделяют III, выход ~60%, т. кип. 92—94°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4603, d_4^{20} 1,0110; ацетат, т. кип. 86—87°/16 *мм*, n_D^{20} 1,04417, d_4^{20} 1,04400; эфир хлоруксусной к-ты, т. кип. 129—131°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4648, d_4^{20} 1,1727; эфир масляной к-ты, т. кип. 115—116°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4412, d_4^{20} 0,9947; бензоат, т. кип. 115—116°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5222, d_4^{20} 1,1047. Окислением III CrO_3 получен 3-метилтетрагидропирон-4, выход 30%, т. кип. 70—72°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4505, d_4^{20} 1,0102, семикарбазон, т. пл. 184—184,5° (из воды), тиосемикарбазон, т. пл. 164° (из CH_3OH). Дегидратацией III над KH_2PO_4/C при 240° получают VI, выход 64%, т. кип. 113°/758 *мм*, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,9035. 200 *г* XI гидрируют (100°, 100 *ат*) над 10 *г* скелетного Ni-катализатора в 100 *мл* эфира и получают VII, выход 76,2%, т. кип. 109°/733 *мм*, n_D^{20} 1,4210, d_4^{20} 0,8630. Из 90 *г* VII и сухого HBr при 110° получают VIII, выход 56,1%, т. кип. 98—99°/11 *мм*, n_D^{20} 1,5076, d_4^{20} 1,5980. Нагреванием 122 *г* VIII с 200 *г* CH_3COOH и 100 *г* CH_3COOH при 180° получают IX, выход 67,1%, т. кип. 121—122°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4317, d_4^{20} 1,0072. Омылением 59,5 *г* IX 42 *г* KOH в CH_3OH получают X, выход 64,8%, т. кип. 135—136°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4545, d_4^{20} 0,9735; ди-4-нитробензоат, т. пл. 109° (из сп.). Из 1 *кг* XI и сухого HBr при 110° получают XII, выход 89,6%, т. кип. 65°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5070, d_4^{20} 1,7611. Смесь 2 *кг* XII с 1,13 *кг* NaCN в 3 *л* CH_3OH нагревают 24 часа при 100°, после охлаждения разбавляют 2 *л* воды, отгоняют CH_3OH в вакууме и экстрагируют эфиром XIII, выход 26,6%, т. кип. 131°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4355, d_4^{20} 0,9548. К смеси 214 *г* XIII и 1,25 *л* спирта при кипении приливают 450 *г* конц. H_2SO_4, получают XIV, выход 55%, т. кип. 125°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4265, d_4^{20} 0,9987. К 90 *г* металлич. Na приливают р-р 65 *г* XIV в 900 *г* абс. спирта, охлаждают, приливают 150 *мл* воды, отгоняют спирт и экстрагируют эфиром X, выход 43,6%, т. кип. 140°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4550, d_4^{20} 0,9751; ди-4-нитробензоат, т. пл. 108—109° (из сп.). 50,6 *г* VIII смешивают с 93 *г* CH_3NH_2 в 250 *мл* спирта, отгоняют спирт, добавляют NaOH и получают N-метил-β-пипеколин, выход 63,9%, т. кип. 124—126°/758 *мм*; иодметилит, т. пл. 195° (из толуола-абс. сп.). Окислением (50°, 5 час.) 30 *г* VII смесью 200 *г* 65%-ной HNO_3 и 1,2 *г* $NaNO_2$ получают α-метилглутаровую к-ту; анилид, т. пл. 173—174°. 117 *г* XIII кипятят (15 час.) с 75 *г* NaCN в 75 *мл* спирта и 150 *мл* воды, отфильтровывают KBr, отгоняют в вакууме спирт, остаток экстрагируют диоксаном и получают динитрил β-метилпимелиновой к-ты, выход 63,2%, т. кип. 123—127°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,4469, d_4^{20} 0,9391; анилид, т. пл. 131—131°. 38,6 *г* β-метилпимелиновой к-ты подвергают сухой перегонке с 24,6 *г* CaO и получают 3-метилциклогексанон, выход 6,9 *г*, т. кип. 60—64°/21 *мм*, n_D^{20} 1,4443, d_4^{20} 0,9107; семикарбазон, т. пл. 170° (из CH_3OH). Н. П.

3873. К химии 2,4,6-трифенилпиранола-2. Циглер, Шредт (Zur Chemie des 2,4,6-Triphenyl-pyranols-2. Ziegler E., Schredt H.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 6, 1191—1195 (нем.)

При взаимодействии ацетофенона (I) с $POCl_3$ (70°, 3 часа) получается смесь трифенилбензола, т. пл. 173° (из сп.), C_6H_5COOH, дипнона (обнаружен по запаху) и двух двойных солей 2,4,6-трифенилпиранола-2 (II), одна из которых содержит P и Cl (IIа), а вторая только P (IIб). IIа и IIб при кипячении с разб. р-ром щелочи, ацетатов или водн. пиридина превращаются в II, т. пл. 119° (из водн. сп.). В свою очередь IIа может быть получен из II, $POCl_3$ и воды. II, в виде пирилиевой соли (т. пл. 198°), получается нагреванием 3 часа при 70° 5 *г* I и 1 *г* C_6H_5CHO. Образование C_6H_5COOH объясняется присоединением $POCl_3$ по CO-группе I с последующим отщеплением CH_3Cl и гидролизом образующегося $C_6H_5COOPCl_2$ (III). Предполагается, что первой стадией образования II является конденсация 2 молекул I в C_6H_5COCH-$C(CH_3)C_6H_5$, который конденсируясь с III дает C_6H_5COCH-$C(C_6H_5)$ CH-$C(OH)C_6H_5$, перегруппировывающийся во II. При взаимодействии 3-хлор-4-метоксиацетофенона с $POCl_3$ (10 час., 40°) пирилиевых солей выделить не удалось, получен только три-(3-хлор-4-метоксифенил)-бензол, т. пл. 162° (из сп.). В аналогичных условиях из 4-хлорацетофенона получен 4,4'-дихлор-β-метилхалкон, т. пл. 80° (из диоксана); из 3-нитроацетофенона —3,3'-динитро-β-метилхалкон, т. пл. 116° (из разб. сп.), а ω-хлор-3,4-диоксиацетофенон не реагирует совсем. З. М.

3874. Исследование антикоагулянтов. XXVI. Новый синтез 3-(*о*-оксибензоилэтил)-4-оксикумарина. Прохазка (Studie o antikoagulačních látkách. XXVI. Nová synthesa 3-(*o*-hydroxybenzoylethyl)-4-hydroxy-

kumarinu. Procházka Želimír), Českosl. farmac., 1954, 3, № 6, 221—222 (чеш.; резюме русс., англ.)

Смесь 5 *г* 3-диметиламино-4-оксикумарина и 8 *мл* *о*-оксиацетофенона нагревают 10 мин. при 160° и 2 мин. при 170°, выливают в 200 *мл* 5%-ного NaOH, извлекают эфиром, водн. р-р нейтрализуют разб. HCl (1 : 2), извлекают эфиром; водн. слой подкисляют до pH 3, получают 3,2 *г* 3-(*о*-оксибензоилэтил)-4-оксикумарина (в-во со свойствами дикумарола), т. пл. 193—195° (из CH_3COOH-ацетона). Сообщение XXV см. РЖХим-Бх, 1955, 13129. И. К.

3875. Синтетическое изучение производных бензофурана. Часть I. Новый синтез каранджина. Кавасе, Мацумото, Фукуи (Synthetic studies on the benzofuran derivatives. Part I. A new synthesis of karanjin. Kawase Yoshiyuki, Matsumoto Takashi, Fukui Kenji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 273—280 (англ.)

На основе 7-окси-3-метокси-8-формилфлавона (I) (получен из 7-окси-3-метоксифлавона (см. Rangaswami S., Seshadri T. R., Proc. Indian Acad. Sci., 1939, **9A**, 7, 259; Limaye S. D., Limaye, Rasayanam, 1939, **1**, 161) через 3-метоксифлавон-7,8-фуран-α-карбоновую к-ту (II) (для синтеза II использован метод синтеза бензофуранов по Танака) (см. Tanaka S., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 872)) осуществлен новый синтез каранджина (III, флаванол, выделенный из масла семян *Pongamia glabra* Vent.). 7,5 *г* I, 8 *г* этилового эфира броммалоновой к-ты, 30 *г* безводн. K_2CO_3 в 620 *мл* абс. ацетона кипятят 10,5 часа, ацетон отгоняют, остаток нагревают с 5 *г* KOH в 50 *мл* воды 1 час, разбавляют водой, подкисляют разб. H_2SO_4, получают II, выход 88,2%, т. пл. 283° (разл., из сп.), метиловый эфир, т. пл. 194,5° (из метанола), этиловый эфир, т. пл. 182° (из сп.); этиловый эфир II образуется также при синтезе II (выделен из остатка после отгонки ацетона) как промежуточный продукт. 10 *г* II, 4 *г* Cu-порошка в 140 *мл* хинолина перемешивают в атмосфере N_2 при 180—190° 40 мин., фильтруют, подкисляют разб. HCl, остаток отделяют, фильтрат подщелачивают, отгоняют хинолин с паром и остаток вновь подкисляют, осадок отделяют, получают III, выход 26,5%, т. пл. 159° (из этилацетата). III нагревают с $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ 1 час., получают 3-оксифлавон-7,8-фуран, т. пл. 200° (из разб. сп.), ацетоксипроизводное (пиридин, $(CH_3CO)_2O$), т. пл. 177°. Щел. разложение III аналогично природному продукту (Manjunath и др., Ber., 1939, **72B**, 93) (кипячение с насыщ. метанольным р-ром KOH 4 часа) дает C_6H_5COOH, каранджиновую к-ту, т. пл. 215—216° (разл.), и метоксиметилкаранджилкетон, т. пл. 95,5°. Л. Я.

3876. Ацилирование 5-окси-6-ацетил-4-метилкумарина по Костанецкому—Робинсону. Шах, Шах (The Kostanecki — Robinson acylation of 5-hydroxy-6-acetyl-4-methylcoumarin. Shah D. N., Shah N. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1699—1700 (англ.)

Установлено, что 5-окси-6-ацетил-4-метилкумарин (I), дающий при ацетилировании и бензоилировании по Костанецкому — Робинсону хромоно- и флавоно-2-пироны (Sethna S. M. и др., J. Chem. Soc., 1938, 228), в тех же условиях с ангидридами пропионовой, масляной и фенилуксусной к-т образует 3′-замещ. 4,4′-диметилкумарино-5′,6′-(6,5)-α-пироны (II, III, IV). Смесь 5 *г* I, 4 *г* безводн. CH_3CH_2COONa и 10 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ кипятят при 160—170° 12 час., охлаждают и разлагают ледяной водой, получают II, выход 2 *г*, т. пл. 225° (из CH_3COOH). Аналогично из 5 *г* I, 5 *г* $CH_3(CH_2)_2COONa$ и 12 *мл* $(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$ получают 3 *г* III, т. пл 205°. Из 3 *г* I, 3 *г* $C_6H_5CH_2COONa$ и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 2 *г* IV, т. пл. >300°. II, III и IV не растворимы в щелочи, не окрашиваются со спирт. р-ром $FeCl_3$ и не дают бензальпроизводного с C_6H_5CHO.

II.V R=CH₃; III.VI R=C₂H₅; IV R=C₆H₅

Строение II и III подтверждено превращением их в производные метоксикоричной к-ты (V и VI) при кипячении 4 часа их насыщ. р-ра в ацетоне с 3 н р-ром KOH и диметилсульфатом; V, т. пл. 285° (из CH_3COOH); VI, т. пл. 305° (из CH_3COOH). С IV такого превращения осуществить не удалось. Г. К.

3877. Конфигурации 3,6-*бис*-(иодметил)-*n*-диоксанов и 2,6-*n*-диоксандикарбоновых кислот. Структура диэпииодгидрина. Саммербелл, Стивенс (The configurations of 2,6-*bis*-(iodomethyl)-*p*-dioxanes and 2,6-*p*-dioxanedicarboxylic acids. The structure of diepiiodohydrin. Summerbell R. K., Stephens James R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 731—734 (англ.)

При циклизации диаллилового эфира под действием $Hg(OCOCH_3)_2$, превращении образовавшегося диртутного производного в хлорид и кипячении последнего с р-ром J_2 в $CHCl_3$ (Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1943, 296) образуется два изомерных 2,6-*бис*-(иодметил)-*n*-диоксана (I) и (II). *n*-Диоксановая структура I и II доказана окислением (HNO_3) в соответствующие *n*-диоксандикарбоновые-2,6 к-ты (III) и (IV) и превращением их в диметиловые эфиры (V) и (VI). При действии водн. KOH IV превращается в III. Ранее полученный диэпииодгидрин (Stoehr C., J. prak. Chem., 1897, [2], 55, 78; Fauconnier M., Sanson J., Bull. soc. chim., 1887, (2), 48, 237; Büllman E., Ber., 1900, **33**, 1641; Sand J., Ber., 1901, **34**, 1394) очевидно является 2,5-*бис*-(иодметил)-*n*-диоксаном. I с NH_3 дает иодистый *бис*-(2,6-*n*-диоксандиметилен)-аммоний (VII), а II и NH_3 дают в-во, устойчивое только в р-ре и идентифицированное в виде *транс*-2,6-*бис*-(бензамидометил)-*n*-диоксана (VIII), что согласуется с рассмотрением молекулярных моделей *цис*- и *транс*-изомеров. I и $C_6H_5NH_2$ дают 3-фенил-7,9-диокса-3-азабицикло-[3,3,1]-нонан (IX); II и $C_6H_5NH_2$ не образуют индивидуального в-ва. При действии кипящего $(CH_3CO)_2O$ на III образуется ангидрид *n*-диоксандикарбоновой-2,6 к-ты (X), который при гидролизе дает опять III. Таким образом, I, III и V являются *цис*-, а II, IV и VI *транс*-2,6-дизамещ. *n*-диоксана. Т-ры плавления всех *цис*-изомеров, описанных в этой работе, выше т-р плавления соответствующих *транс*-изомеров. При рассмотрении молекулярных моделей видно, что геометрия *n*-диоксанового кольца аналогична геометрии циклогексанового кольца, поэтому для 2,6-дизамещ. диоксанов вполне приложима теория полюсно-экваториального расположения связей. В соответствии с этой теорией *цис*-конфигурация 2,6-дизамещ. *n*-диоксанов (как и в 1,3-дизамещ. циклогексанах) является более устойчивой, чем *транс*-конфигурация. Смесь 3 молей J_2, 1,7 моля порошкообразного 2,6-*бис*-(хлормеркуметил)-*n*-диоксана и 3 *л* CH_3OH кипятят 24 часа, жидкость

декантируют и выпаривают досуха в вакууме; остаток экстрагируют 2 *л* горячего $CHCl_3$, р-ритель удаляют, к остатку добавляют конц. водн. р-р KJ и нагревают смесь (перемешивание) до растворения Hg-соли, получают смесь **I** и **II**, выход 35%, т. пл. 57—82° (из CH_3OH). При многократной кристаллизации смеси **I** и **II** (из CH_3OH) получен чистый **I**, т. пл. 92°; маточные р-ры выпаривают, полученное в-во (т. пл. 56°) растворяют в CH_3OH, р-р оставляют медленно выпариваться, изомеры **I** и **II** кристаллизуются раздельно. **II**, т. пл. 70°. Кривые ИК-спектров поглощения для **I**, **II** и диэпииодгидрина (в $CHCl_3$) различны, особенно в пределах от 10,3 до 11,6 μ. Смесь 7 *г* **I** и 110 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) нагревают при 100° до образования сиропа, добавляют воду и вновь концентрируют р-р до состояния сиропа; эту операцию повторяют до исчезновения запаха HNO_3, смесь упаривают досуха, остаток растворяют в смеси диоксана и C_6H_6 (3 : 1), р-р фильтруют в 3-кратный объем пентана, осадок нагревают 1,5 часа при 100°/5*мм*, получают **III**, выход 69%, т. пл. 177—178°. Аналогично из 0,0472 моля **II** получают **IV**, выход 69%, т. пл. 162°. К р-ру 84,7 *мг* **III** в 20 *мл* эфира добавляют избыток эфирного р-ра CH_2N_2, получают **V**, выход 67%, т. пл. 103° (из лигр.). Аналогично из 19,8 *мг* **IV** получают **VI**, выход 76%, т. пл. 89°. Смесь 288 *мг* **IV**, 2 *г* KOH и 7,5 *мл* воды нагревают 12 час. при 90°, подкисляют конц. HCl; кислый р-р выпаривают досуха, остаток нагревают 15 мин. при 115°; к остатку добавляют 50 *мл* эфира и избыток эфирного р-ра CH_2N_2, получают 98,3 *г* **V**. Смесь 0.00544 моля **I** и 30 *мл* конц. водн. NH_3 нагревают в ампуле 1,5 часа при 140°; р-р выпаривают досуха, остаток сушат при 105° и экстрагируют 100 *мл* кипящего абс. C_2H_5OH, спиртовой р-р упаривают до 50 *мл*, осадок (72%) растворяют в воде и осаждают конц. водн. NaOH, смесь нагревают 2 часа при 90°, получают **VII**, т. пл. 263—267° (разл., из сп.). Смесь 0,00272 моля **II** и 15 *мл* конц. водн. NH_3 нагревают 1,5 часа при 140°; р-р фильтруют, к фильтрату добавляют 3 *г* NaOH, пропускают ток N_2 до исчезновения запаха NH_3 и добавляют 1 *мл* C_6H_5COCl, смесь встряхивают 5 мин., получают **VIII**, выход 16%, т. пл. 175° (из лигр.-сп.). Смесь 0,00272 моля **I**, 0,0136 моля $C_6H_5NH_2$ и 10 *мл* ксилола кипятят 5 час.; профильтрованную смесь подвергают перегонке с паром до удаления ксилола и $C_6H_5NH_2$, к остатку прибавляют H_2SO_4 (до конц-ии 6 н.) и нагревают при перемешивании 15 мин. при 100°; охлажд. смесь фильтруют, фильтрат подщелачивают (NaOH); осадок сушат и экстрагируют лигроином, из которого получают **IX**, выход 22%, т. пл. 134° (из лигр.). При аналогичной обработке смеси, полученной при кипячении (5 час.) 0,00272 моля **II** с 0,0136 моля $C_6H_5NH_2$ в 10 *мл* ксилола, получают смолу. Смесь 0,00954 моля **III** и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят до получения объема в 5 *мл*, удаляют остаток $(CH_3CO)_2O$ в вакууме при 80°, прибавляют 50 *мл* гексана, к смеси при перемешивании постепенно добавляют 15 *мл* C_6H_6; кристаллы растворяют в 25 *мл* горячего C_6H_6, р-р выливают в 40 *мл* гексана, получают **X**, выход 76%, т. пл. 106°. 0,33 *г* **X** растворяют в 5 *мл* воды и р-р выпаривают досуха при 105°; получают 0,34 *г* **III**.

Г. Ш.

3878. Производные бенз-1,4-диоксана. Часть III. **Хертьес, Нейман-Кнапе, Талсма, Фасен** (Derivatives of benzo-1 : 4-dioxan. Part III. Heertjes P. M., (Mrs.), Nijman-Knape A. A., Talsma H., Faasen N. J.), J. Chem Soc., 1955, Apr., 1313—1316 (англ.)

Нитрованием 6-ацетамидобенз-1,4-диоксана (**I**) HNO_3 получен 6-ацетамидо-7,8-динитробенз-1,4-диоксан (**II**), который получают также аналогичным нитрованием 6-ацетамидо-7-нитробенз-1,4-диоксана. Деацетилированием **II** получен 6-амино-7,8-динитробенз-1,4-диоксан (**III**). После диазотирования **III** и разложения диазосоединения выделен 7,8-динитробенз-1,4-диоксан (**IV**). Нитрование **IV** HNO_3 дало 5,7,8-тринитробенз-1,4-диоксан (**V**), который синтезирован следующим образом: кипячением с водн. HBr (к-той) 3,6-динитрогваякол (**VI**) был переведен в 3,6-динитропирокатехин (**VII**), при р-ции которого с дибромэтаном получен 5,8-динитробенз-1,4-диоксан (**VIII**). Нитрование **VIII** приводит к **V**. Восстановлением **IV** Sn в HCl (к-те) синтезирован 7,8-диаминобенз-1,4-диоксан (**IX**). Последний дает продукт конденсации с фенантрахиноном, что доказывает орто-положение NH_2-групп. Нагреванием **IV** с водн. NH_3 в спирте получен 8-амино-7-нитробенз-1,4-диоксан (**X**). Ацетилированием **X** получен 8-ацетамидонитробенз-1,4-диоксан (**XI**). Диазотирование **X** с последующим разложением диазосоединения привело к 7-нитробенз-1,4-диоксану (**XII**). При нагревании **III** с конц. HCl и $NaNO_2$ в спирте получен 7-хлор-8-нитробенз-1,4-диоксан (**XIII**). Восстановление **XIII** скелетным Ni или Sn в HCl (к-те) приводит к 8-амино-7-хлорбенз-1,4-диоксану (**XIV**), после обработки которого $(CH_3CO)_2O$ выделен 8-ацетамидо-7-хлорбенз-1,4-диоксан (**XV**). Диазотированием **XIV** с последующим разложением диазосоединения синтезирован 7-хлорбенз-1,4-диоксан (**XVI**), нитрованием которого получен 7-хлор-6-нитробенз-1,4-диоксан (**XVII**). После диазотирования 5-ацетамидо-7-аминобенз-1,4-диоксана (**XVIII**) и последующего разложения диазосоединения выделен 5-ацетамидо-7-хлорбенз-1,4-диоксан (**XIX**). 46 *г* **I** прибавляют порциями к HNO_3 (смесь 400 *мл*, *d* 1,40 и 100 *мл*, *d* 1,52) при 10°. Разбавляют 500 *мл* воды и выделяют **II**, выход 76%, т. пл. 230,8—231,0° (из ацетона). 200 *г* **II** кипятят 4 часа в 750 *мл* спирта и 75 *мл* конц. HCl и получают **III**, т. пл. 215,7—216,3° (из сп.). 20 *г* **III** диазотируют (500 *мл* лед. CH_3COOH 17 *г* $NaNO_2$, 200 *мл* конц. H_2SO_4, 15°), смесь выливают в 400 *мл*. абс. спирта и прибавляют 1 *г* порошкообразной Cu. Через 24 часа разбавляют водой и отделяют **IV**, выход 82%, т. пл. 185,6—186,1° (из сп.). Нитрованием 2 *г* **IV** (25 *мл* HNO_3, *d* 1,52, 10°, 0,5 часа) синтезируют **V**, т. пл. 180,4—181° (из сп. и *изо*-C_4H_9OH). 5,2 *г* **VI** кипятят 0,5 часа с 52 *мл* 48%-ной HBr и после охлаждения и разбавления водой отделяют **VII**, выход 95%, т. пл. 169,4—169,7° (из водн. сп.). При взаимодействии **VII** с дибромэтаном (см. часть II, РЖХим, 1955, 18739) после промывки бензольного р-ра 2 н. KOH и водой получают **VIII**, выход 15%, т. пл. 99,6—102,5° (из лигр.). Нитрованием **VIII** HNO_3 (*d* 1,52) синтезируют **V**, выход 90%. 5 *г* **IV** нагревают (2 часа, 90°) с 40 *мл* конц. HCl, 20 *мл* воды и 10 *г* Sn и выделяют **IX**, т. пл. 101,9—102,9°. Продукт конденсации **IX** с фенантрахиноном, т. пл. 292—294°. В запаяной ампуле нагревают (130—150°, 3 часа) 5 *г* **IV**, 5,5 *мл* конц. водн. NH_3 и 20 *мл* спирта, охлаждают и отделяют **X**, выход колич.. т. пл. 142,8—143,3° (из сп.). Из 0,5 *г* **X** получают ($(CH_3CO)_2O$, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 75°, 0,5 часа) **XI**, т. пл. 185,9—186,7° (из воды). 6 *г* $NaNO_2$ прибавляют (15 мин., 40°) к смеси 20 *г* **III**, 200 *мл* спирта и 20 *мл* конц. HCl, кипятят 0,5 часа и после разбавления выделяют **XIII**, выход 78%, т. пл. 75,6—76,3° (из водн. CH_3OH; 1 : 1). **XIII** гидрируют над скелетным Ni в C_6H_6, пропусканием HCl (газа) в фильтрат получают хлоргидрат **XIV**, выход 97%. **XIV** получают также при кипячении 10 *г* **XIII** с 50 *мл* конц. HCl, 50 *мл* спирта и 15 *г* Sn. **XIV** переводят в **XV**, т. пл. 155,9—156,7° (из бзл.). После диазотирования **XIV** и кипячения смеси со спиртом получают **XVI**, т. кип. 98—102°/4 *мм*. При нитровании **XVI** выделяют **XVII**, т. пл. 161,7—162,2°. 0,9 *г* **XVIII** в 3 *мл* конц. HCl и 5 *мл* воды диазотируют (10°) 0,35 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды, выливают в р-р 0,6 *г* Cu_2Cl_2 в 3 *мл* конц. HCl и через 24

часа (20°) отделяют XIX, т. пл. 135,6—136,2° (из воды).
П. Т.

3879. Производные тиофена, представляющие биологический интерес. Часть X. 5-замещенные тиофенальдегида-2 и их производные. Бyу Хой, Лави, Сыёнг (Thiophen derivatives of biological interest. Part X. 5-substituted 2-thenaldehydes and derivatives. Buu-Hoi Ng. Ph., Lavit Denise, Xuong Ng. D.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1581—1583 (англ.)

Синтезирован ряд 5-замещ. тиофенальдегидов-2 (I), их тиосемикарбазоны (ТСК) и их 4-оксо-Δ^2-тиазолинил-2-гидразоны (ОТГ) с целью изучения их туберкулостатич. активности и способности к подавлению роста опухолей. Восстановлением 2-ацилтиофенов (II) получают соответствующие 2-алкилтиофены (III), которые при взаимодействии с N-метилформанилидом (IV) дают I (King, Nord, J. Organ, Chem., 1948, 13, 635; J. Chem. Soc., 1952, 4590; РЖХим, 1953, 1673). При конденсации I с изоникотиноилгидразином получают соответствующие изоникотиноилгидразоны (ИНГ). Взаимодействием ТСК I с $CH_2ClCOOH$ получают соответствующие ОТГ (Chabrier, Bull. Soc. chim. France, 1947, 14, 797; 1950, 17, 48). Из тиофена и хлорангидридов к-т по Фриделю — Крафтсу в присутствии $SnCl_4$ в р-ре CS_2 (РЖХим, 1955, 37295) синтезированы следующие II: 2-гексаноилтиофен, т. кип. 159°/13 *мм*, n_D^{24} 1,5285, семикарбазон (СК), т. пл. 117° (из сп.), 2-*н*-деканоилтиофен, т. кип. 205°/22 *мм*, n_D^{27} 1,5170; СК, т. пл. 114°; 2-гексагидробензоилтиофен, т. кип. 162°/13 *мм*, т. пл. 44° (из лигр.); СК, т. пл. 152° (из сп.); 2-β-циклогексилпропионилтиофен, т. кип. 188°/13 *мм*, n_D^{18} 1,5542; 2-(4-циклогексилгексаноилтиофен, т. кип. 217°/14 *мм*, n_D^{23} 1,5428; СК, т. пл. 149° (из CH_3OH); 2-ω-циклоцентилтридеканоилтиофен, т. кип. 260—263°/13 *мм*, n_D^{25} 1,5205. Из II получены следующие III (указаны заместители, т. кип. в °С/*мм* и n_D (т-ра в °С): *н*-бутил-, 182, 1,5070 (24); изоамил-, 196—198, 1,5040 (24); *н*-амил, 204, 1,5055 (20); *н*-гексил-, 114/14, 1,5026 (24); *н*-гептил-, 127/18, 1,4998 (24); *н*-октил-, 139/15, 1,4970 (23); *н*-децил-, 170/16, 1.4932 (27); 4′-*трет*-бутилбензил-, 177/14, 1,5635 (26); циклогексилметил-, 129/18, 1,5350 (24); 3′-циклогексил-*н*-пропил-, 157/13, 1,5272 (21); 4′-циклогексил-*н*-гексил-, 185—187/15,1,5220 (21); ω-циклопентил-*н*-тридецил-, 242—248/20, 1,5045 (24); 2-*н*-гексил-5-метил-, 116/14, 1,5010 (24); 2-*н*-гептил-5-метил-, 129/15, 1,4982 (24); 2-циклогексилметил-5-метил 141/22, 1,5330 (20); β-фенетил-, 152/15, 1,5854 (24). При взаимодействии III с IV или при нагревании (10—12 час.) с диметилформамидом получают следующие I: *н*-бутил-, т. кип. 145°/18 *мм*, n_D^{26} 1,5517; ТСК, т. пл. 105°; ОТГ, т. пл. 195° (разл.); ИНГ, т. пл. 148°; изоамил-, т. кип. 152—154°/18 *мм*, n_D^{25} 1,5460; ТСК, т.пл. 121°, ОТГ, т. пл. 198°; ИНГ, т.пл.162°; *н*-амил-.т.кип. 150°/14 *мм*; n_D^{19} 1,5480; ТСК, т. пл. 106°; ОТГ, т.пл.194°; ИНТ, т.пл.130°; *н*-гексил-, т. кип. 160°/13 *мм*, n_D^{23} 1,5415; ТСК т.пл. 99°; ОТГ, т.пл. 178°; ИНГ, т. пл. 121°; *н*-гептил-, т. кип. 173°/13 *мм*; n_D^{26} 1,5338; ТСК, т. пл. 102°; ОТГ, т. пл. 180°; ИНГ, т. пл. 122°; *н*-октил-, т. кип. 190°/14 *мм*, n_D^{25} 1,5310; ТСК, т. пл. 94°; ОТГ, т. пл. 168°; ИНГ, т. пл. 122°; *н*-децил-, т. кип. 210—212°/14 *мм*, n_D^{24} 1,5250; ТСК, т. пл. 92°; ОТГ, т. пл. 157°; ИНГ, т. пл. 124°; фенетил-, 208°/14 *мм*, n_D^{24} 1,6165; ТСК, т. пл. 141°; ОТГ, т. пл. 217°; ИНГ, т. пл. 180°; 4′-*трет*-бутилбензил-, т. кип. 218—220°/13 *мм*, n_D^{24} 1,5910; ТСК, т. пл. 170° (разл.); ОТГ, т. пл. 238° (разл.); ИНГ, т. пл. 183°; циклогексилметил-, т. кип. 180°/13 *мм*, n_D^{23} 1,5708; ТСК, т. пл. 147°; ОТГ, т. пл. 240° (разл.); ИНГ, т. пл. 187°; 3′-циклогексил-*н*-пропил-, т. кип. 215°/18 *мм*, n_D^{24} 1,5550, ТСК, т. пл. 150°; ОТГ, т. пл. 218° (разл.); ИНГ, т. пл. 144°; 4′-циклогексил-*н*-гексил-, т. кип. 236°/17 *мм*, n_D^{23} 1,5470;ТСК,т. пл. 91°; ОТГ, т. пл. 170°; ИНГ,т.пл.116°; ω-циклопентил-*н*-тридецил-, т. кип. 270—275°/15 *мм*, n_D^{22} 1,5219; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155° (из CH_3COOH); *п*-хлорбензоилгидразон, т. пл. 126° (из сп.); салицилоилгидразон, т. пл. 151° (из сп.); 5-хлорсалицилоилгидразон, т. пл. 170° (из сп.); ТСК, т. пл. 82°; ОТГ, т. пл. 152° (ТСК и ИНГ кристаллизованы из сп., ОТГ — из сп. или из CH_3COOH). Часть IX см. РЖХим, 1956, 821.
Р Ж.

3880. 5-диалкиламино-1-(2-тиенил)-пентен-1-оны-3 и родственные соединения. Бриттон, Колдуэлл, Ноблс (5-Dialkylamino-1-(2-thienyl)-1-penten-3-ones and related compounds. Britton Samuel B., Caldwell H. Cecil, Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 11, 644—645 (англ.)

С целью изучения фармакологич. активности винилогов 2-(β-диметиламинопропионил)-тиофена, обладающего местноанестетич. (Levvy G. A., Nisbet H. B., J. Chem. Soc., 1938, 1053) и спазмолитич. действиями (Denton J. J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2048, 2050, 2053, 2054) из 4-(2-тиенил)-бутен-3-она-2 (I) по р-ции Манниха получены 5-диалкиламино-(2-тиенил)-пентен-1-оны-3-(II). I получают взаимодействием тиофен-2-альдегида (III) с ацетоном (Keskin H. и др., J. Organ. Chem., 1952, 16, 199). При получении III формилированием тиофена диметилформамидом (см. РЖХим, 1953, 4583) авторы для выделения III из реакционной смеси нейтрализовали образовавшуюся HCl (к-ту) р-ром эквивалентного кол-ва CH_3COONa, что привело к немедленному отделению альдегидного слоя, выход III достигал 65—70%. Р-р 0,1 моля I, 0,1 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, 4,5 *г* параформальдегида в 20—25 *мл* абс. спирта, содержащего 2—3 капли конц. HCl, кипятят 2 часа, выливают в 100 *мл* ацетона, медленно охлаждают до ~20°, затем сильно охлаждают и отфильтровывают хлоргидрат 5-диметиламино-1-(2-тиенил)-пентен-1-он-3, выход 65%, т. пл. 172° (из сп.+ эф.). Аналогично получают II (приводится название замещ. аминогруппы, выход в %, т. пл.): диэтиламино-, 49, 100—101; диэтаноламино-, 21, 107—108; дипропиламино-, 51, 124—125; диизопропиламино-, 27, 212—214; 4-морфолинил-, 68, 172—173; 1-пирролидил-, 30, 169—170; 1-пиперидил-, 68, 189—190; 1-(2-метилпиперидил)-, 48, 195—196; дибензиламино-, 22, 213. В случае невозможности получения хлоргидрата вторичного амина в кристаллич. виде, вторичный амин растворяют в 20—25 *мл* абс. спирта, подкисляют по лакмусу конц. HCl, к р-ру прибавляют I, параформальдегид и далее работают обычным методом.
М. К.

3881. Исследования в области химии гетероциклов. XXVII. α,β-Ацетиленовые кислоты тиофенового ряда и их эфиры. Осбар, Вайтиекунас, Норд (Studies on the chemistry of heterocyclics. XXVII. α,β-Acetylenic acids and their esters in the thiophene series. Osbahr A. J., Vaitiekunas A., Nord F. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1911—1912 (англ.)

Эфиры α,β-ацетиленовых к-т тиофенового ряда $RC \equiv CCOOC_2H_5$ (I) получены взаимодействием Na-производных этинилтиофенов с $ClCOOC_2H_5$ (II) методом, описанным ранее (см. сообщение XXVI, РЖХим, 1955, 48939) с теми отличиями, что II был дан в избытке

(0,05 моля этинилтиофена 0,05 моля $NaNH_2$ в 350 *мл* жидкого NH_3, 0,3 моля II в 35 *мл* абс. эфира, 0—5°), смесь перемешивалась 4 часа при ~200 после удаления NH_3. Встряхивание (48 час., ~20°) р-ра 1 *г* I в 15 *мл* C_6H_6 с 25 *мл* 1,5 н. NaOH приводит к соответствующим к-там RC≡CCOOH (III). Получены I и III (перечисляются R, выход I в %, т. кип. °C/1 *мм*, выход III в %, т. пл. °C): тиенил-2, 91, 95—98, 85, 130—133; 5-хлортиенил-2, 45,56—58, 45, 118—120; 3-метилтиенил-2, 70,65—67, 60, 115—118; 2,5-дихлортиенил-3,80,92—95,79,139—141. Попытка карбоксилирования Na-производного 2-этинилтиофена привела лишь к образованию небольшого кол-ва тиофенкарбоновой-2 к-ты. Г. К.

3882. Синтез 2,2-дитеноилдисульфида. Борн, Мезанги, Слезьона (Préparation d'un dérivé thiophénique, le disulfure de 2,2'-dithénoyle. Bory Louis, Mésanguy Maurice, Seziona Joseph), Ann. pharmac. franç., 1954, 12, № 9—10, 673—674 (франц.)

По аналогии с дибензолдисульфидом, получившим применение в медицине, для фармакологич. изучения синтезирован 2,2'-дитеноилдисульфид (I). Описаны 2 способа синтеза I: а) 54 *г* 2-теноилхлорида (II), полученного действием $SOCl_2$ на тиофенкарбоновую-2 к-ту, прибавляют (за 30 мин., при размешивании) к спирт. р-ру KSH, приготовленному из H_2S и 50 *г* KOH, через сутки образовавшийся р-р K-соли тиофентиокарбоновой-2 к-ты подкисляют HCl (к-той) и обрабатывают 50 *мл* 30%-ной H_2O_2, с исчезновением желтой окраски р-ра выпадает осадок I, выход 80%, т. пл. 125° (испр., из сп.); б) к р-ру 28,8 *г* $Na_2S_2O_3$ в 30 *мл* воды добавляют р-р 12 *мл* II в 60 *мл* спирта, через 48 час. образуется осадок I, выход 52%. А. Т.

3883. Конденсация бензолсульфохлорида с тиофенами по Фриделю — Крафтсу. Трус, Лотспич (Friedel — Crafts condensations of benzenesulfonyl chloride with thiophenes. Truce William E., Lotspeich Frederick J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3410—3411 (англ.)

Фенил-2,5-дихлор-3-тиенилсульфон (I) получен конденсацией 2,5-дихлортиофена (II) с бензолсульфохлоридом (III) в присутствии $AlCl_3$. Распространить эту р-цию на тиофен, 2,5-диметилтиофен (IV), 2,5-дииодтиофен и 2-хлор-5-иодтиофен не удалось, в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ или J_2 получаются только смолы. К смеси 0,1 моля III и 0,1 моля $AlCl_3$ и 50 *мл* CS_2 при перемешивании добавили 0,1 моля II, перемешивали 47 час. при ~20°, вылили в смесь льда с HCl (к-та), отфильтровали осадок, экстрагировали горячим CH_3OH; из фильтрата удален CS_2 и остаток извлечен CH_3OH, общий выход I 7 *г*, т. пл. 126,5—128° (из метанола). 0,1 моля II медленно добавили при перемешивании к 0,134 моля HSO_3Cl при 10°, вылили на лед, нейтрализовали 10%-ным NaOH, упарили, экстрагировали горячим CH_3OH, получили 2,5-дихлоро-3-тиофенсульфоновокислый натрий (V), выход 66%. 0,0664 моля V и 0,134 моля PCl_5 нагревали 8 час. на паровой бане, экстрагировали CCl_4, отогнали, полученный сульфохлорид в 50 *мл* C_6H_6 добавили по каплям при перемешивании к 100 *мл* C_6H_6 с 0,075 моля $AlCl_3$, перемешивали 15 час. при ~20° и 2 часа при 80°, вылили в лед с HCl (к-та), получили I, выход 56%. Л. В.

3884. Многоядерные тиофены 1,3-диметил-4,5-бензизотионафтен. Сообщение III. Данн, Дистлер (1,3-Dimethyl-4,5-benz-isothionaphthen (Mehrkernige Thiophene, III. Mitteil.) Dann Otto, Distler Harry), Chem. Ber., 1954, 87, № 3, 365—383 (нем.)

Осуществлен синтез 1,3-диметил-4,5-бензизотионафтена (I), получен его аддукт с малеиновым ангидридом (II) и сделано заключение, что по своему УФ-спектру и поведению в диеновом синтезе он имеет сходство с карциногенным 9,10-диметил-1,2-бензантраценом. Описан синтез 2-(2-тиенилметил)-имидазолина (III).

I, Ia; II; VI, VIа-в: o-$R'C_6H_4CH=C(R)$-(2,5-диметилтиенил-3)

I R=H; Ia R=COOH; VI R=COOH, $R'=NO_2$; VIa R=COOH, $R'=NH_2$; VIб R=H, $R'=NO_2$; VIв R=H, $R'=NH_2$

Смесь 10 *г* 2,5-диметил-3-ацетилтиофена, 18 *мл* диоксана, 22 *мл* конц. р-ра NH_3, 15 *г* S и 12 *мл* р-ра многосернистого аммония нагревают в запаянной трубке до 160° 4 часа (р-ция Вильгеродта). Р-р упаривают, получают амид (2,5-диметилтиенил-(3))-уксусной к-ты (IV), выход 70% (в автоклаве 53%), т. пл. 147—148° (из 20%-ной CH_3COOH). Для омыления одну вес. ч. IV кипятят 12 час. в 10 ч. CH_3OH с 1 ч. KOH и 0,5 ч. H_2O, получают (2,5-диметилтиенил(3))-уксусную к-ту (V), выход 54%, т. пл. 68—70%. Конденсация V (12 *г* Na-соли V, высушенной при 130°) с 2-нитробензальдегидом (12,7 *г*) осуществляется при кипячении их в $(CH_3CO)_2O$ (140 *мл*) за 7 час. при 160—170° в присутствии $ZnCl_2$ (2 *г*; плавл., измельчен под $(CH_3CO)_2O$). Для гидролиза $(CH_3CO)_2O$ в горячий р-р по каплям вносят 100 *мл* H_2O, по охлаждении выливают в 1 *л* H_2O и после стояния в течение 12 час. выделяют сырую 2-нитро-α-(2,5-диметилтиенил-(3))-коричную к-ту (VI). Для очистки растворяют ее в 0,5 *л* 1 н. NaOH, р-р извлекают CCl_4 и подкисляют, выход 62%, т. пл. 196° (из CH_3COOH). Восстановление VI солью Мора дает 2-амино-α-(2,5-диметилтиенил-(3))-коричную к-ту (VIa). К 110 *г* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 0,75 *л* горячей H_2O вносят 250 *мл* конц. р-ра NH_3 и суспензию 10,3 *г* VI в 100 *мл* 10%-ного р-ра NH_3. При перемешивании и пропускании NH_3 смесь кипятят 2 часа, фильтруют, охлаждают и доводят до pH 5. Получают хлоргидрат VIa, выход 66%, т. пл. 215—217° (из 2 н. HCl); свободную к-ту получают нейтр-цией рассчитанным кол-вом соды в воде. Из VIa получена 1,3-диметил-4,5-бензизотионафтен-7-карбоновая к-та (Ia). В р-р 70 *мл* конц. H_2SO_4 в 800 *мл* H_2O внесено 30 *г* VIa и 20 *г* KOH в 400 *мл* H_2O. К полученному р-ру при 0° в течение 1 часа каплями добавляют 25 *г* $NaNO_2$ в 150 *мл* H_2O и смесь еще перемешивают 4 часа при 0—3°. Избыток нитрита удаляют прибавлением 25 *г* NH_2SO_2OH в 200 *мл* H_2O, р-р фильтруют и смешивают с пастой меди, полученной из 250 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ по Гаттерману (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1890, 23, 1219). После 5 час. перемешивания смесь выдерживают в течение 12 час., выделенный серозеленый осадок настаивают с разб. р-ром NaOH и из фильтрата, разб. H_2SO_4, высаживают хлопья Ia, выход 60—65%. 0,8 *г* последней этерифицируют диазометаном в ацетоне. Перегнанный в вакууме метиловый эфир омыляют кипячением его 5 час. с 10%-ным метанольным р-ром KOH. Ia в запаянном капилляре, т. пл. 226—227° (разл., разб. CH_3COOH) в открытом — т. пл. 215°. Из VIa приготовлен также I без выделения Ia. Для этого «серозеленый» осадок сушат при 70°, смешивают с небольшим кол-вом порошка Cu (Naturkupfer C) и 1/3 ч. смеси (≈30 *г*), при помешивании, порциями по 2—3 *г*, вносят в 100 *мм* хинолина, нагретого до 210—230°. По окончании р-ции смесь при ≈180° вносят в холодный р-р 100 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л* H_2O. Осадок отфильтровывают, промывают разб. H_2SO_4, отмучивают горячим ацетоном и отфильтрованный ацетоновый р-р смешивают с 1 *л* бензина (т. кип. 60—70°). Полученный осадок отделяют, а

фильтрат отмывают 1%-ным H_2SO_4, 1%-ным NaOH, водой, сушат и пропускают через колонку с Al_2O_3 высотой 27 *см*, диам. 4,5 *см*. I — в желтой зоне; его извлекают бензином (2 *л*) и последний отгоняют. Такие остатки от переработки всех трех частей перегнаны при 135—150°/4 *мм*; пикрат I, т. пл. 148—149° (абс. сп.). Последний разлагают обработкой NaOH в эфире, эфир отгоняют и I перегоняют при 0,4 *мм*, выход 4%, т. пл. 82,5—83° (из сп.), УФ-спектр (полосы: 229, 254, 265, 272, ~280, 335; ~350 *мμ*) находится между спектрами 1,2-бензантрацена (VII) и фенантрена, но ближе к первому, чем ко второму, что особенно выступает при сравнении кривых абсорбции в длинноволновой области. Малеиновый ангидрид (10 *г*) и I (1 *г* в 25 *мл* ацетона) вступают в диеновый синтез. После 6 час. кипячения реакционную смесь вносят в р-р 2 *г* NaOH в 0,5 *л* H_2O и извлекают эфиром ангидрид 1,4-диметил-1,4-эндотио-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен-2,3-дикарбоновой к-ты II, т. пл. 169—170° (из сп. или метанол-диоксан). Аддукт получен также сплавлением компонентов (50 *мл* VI и 0,5 *г* малеинового ангидрида, при 160°, 1 час). УФ-спектр II (полосы 237, 284 *мμ*) близок к спектру аддукта малеинового ангидрида и VII, чем подтверждается строение II. Декарбоксилированием VI получен β-(2,5-диметилтиенил-(3))-2-нитростирол (VIб). Для этого 10 *г* VI и 1 *г* медно-хромового катализатора нагревают ≈30 мин. при 230° в 30 *мл* хинолина, вносят в избыток разб. H_2SO_4, продукт р-ции извлекают ацетоном и очищают добавкой эфира. VIб получен в 8 опытах, всего 10 *г*, т. кип. 205—212°/1,5 *мм*, т. пл. 98—99° (из CH_3COOH-диоксана). Восстановлением 2 *г* VIб в 25 *мл* CH_3COOH посредством 15 *мл* конц. HCl и 5 *г* Zn (кипячение 2 часа) получен β-(2,5-диметилтиенил-(3))-2-аминостирол (VIв), т. кип. 120—160° (т-ра бани)/0,4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 191—192° (из 2 н. HCl и H_2O), пикрат, т. пл. 159—160° (из сп.). Найдено, что ранее полученный (Dann O., Distler H., Chem. Ber., 1951, **84**, 423) амид тиенил-2-уксусной к-ты (60 *г*), нагретый до 216—220° с P_2O_5 (65 *г*) дает тиенил-2-ацетонитрил, выход 45%, т. кип. 105—110°/12 *мм*, n_D^{22} 1,5436. Нагреванием 10 *г* этого нитрила с 20 *г* моно-*n*-толуолсульфоната этилендиамина 1,5 часа при 200° получен III. (Охлажд. смесь растворяется в разб. щелочи и экстрагируется $CHCl_3$.) III имеет т. кип. 166—167°/3 *мм*, т. пл. 64—65° (из бзн.), пикрат, т. пл. 229—230°; он описан (Пат. США 2457047) как в-во обладающее действием на циркуляцию крови у теплокровных животных и при малярии. Рассмотрены некоторые данные о хим. и физиологич. свойствах производных тиофена, нафталина и бензола. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 48063.

А. О.

3885. Образование 3,3,5-триметилпирролидона-2 при расщеплении 5-этокси-2,2-диметилвалерофенона амидом натрия. Браун, Гьюлик (The formation of 3,3,5-trimethyl-2-pyrrolidone by the cleavage of 5-ethoxy-2,2-dimethylvalerophenone with sodamide. Brown Ronald F., Gulick Norman M. van), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1092—1094 (англ.)

При расщеплении 5-этокси-2,2-диметилвалерофенона (I) действием $NaNH_2$ (II) в толуоле вместо амида 5-этокси-2,2-диметилвалериановой к-ты получен лактам 4-амино-2,2-диметилвалериановой к-ты (3,3,5-триметилпирролидон-2) (III). Промежуточным продуктом при образовании III является амид 2,2-диметил-4-пентеновой к-ты (IV), что доказывается гладким образованием III при кипячении IV с 0,031 моля II в толуоле в течение 4 час. (выход 75%). Вероятно, при этом происходит непосредственный переход от слабоосновного аниона $CH_2{=}CHCH_2C(CH_3)_2CONH^-$ (V) к аниону $CH_3CHCH_2C(CH_3)_2CON^-$. Легкая циклизация IV при действии NaH в лигроине (выход III 72%) исключает возможность протонодонорного действия NH_2^- или толуола. N-бензиламид-2,2-диметил-4-пентеновой к-ты (VI) не циклизуется с помощью NaH (в лигр. или толуоле) из-за отсутствия H при N в ионе, подобном V, либо из-за пространственных затруднений. Отмечается легкое отщепление от I элементов C_2H_5OH, возможно, при участии $C_6H_5^-$ в момент образования последнего. Из $(C_4H_9)_2O$ и $NaNH_2$ (кипячение 16 час.) получены лишь следы бутена-1. Смесь 106 *мл* изобутирофенона с II (из 16,8 *г* Na) в 560 *мл* толуола кипятили 1 час, прибавили за 1,5 часа 117 *г* 3-этоксипропилбромида и кипятили еще 10 час., получен неочищ. I, выход 79%, т. кип. 70—112°/1 *мм*. 0,55 моля неочищ. I, кипятили с 1,1 моля II в 800 *мл* толуола до прекращения выделения NH_3 (4 часа); выход неочищ. III 57 *г*, т. кип. 110—160°/15 *мм*. Чистый III, т. кип. 240°, т. пл. 90—91° (из гексана, возгонка). Кипячением III с конц. HCl (24 часа) получен хлоргидрат 4-амино-2,2-диметилвалериановой к-ты (VII), т. пл. 156—157° (из сп.-ацетона). При нейтр-ции VII вновь образуется III. 5 *г* нитрила 2,2-диметил-4-пентеновой к-ты омыляли (кипячение, 6 час.) р-ром 15 *г* KOH в 100 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 5 *мл* воды; получена 2,2-диметил-4-пентеновая к-та (VIII), выход 90%, т. кип. 104—108°/20 *мм*. Из хлорангидрида VIII (IX) получен IV, т. пл. 80—81°, легко возгоняется при 70°/20 *мм*. Из IX и бензиламина получен VI, выход 81%, т. пл. 56—57° (из водн. CH_3OH, возгонка).

А. Т.

3886. О некоторых ди- и тризамещенных индолах. Сообщение 1. Кардани, Пьоцци, Казнати (Su alcuni indoli bi- e tri-sostituiti. Nota 1. Cardani Cesare, Piozzi Franco, Casnati Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 3, 263—272 (итал.)

По р-ции Фишера и с лучшими результатами по р-ции Маделунга синтезированы 2,5-диметилиндол (I), 2,7-диметилиндол (II) и 2,5,7-триметилиндол (III). Последнее соединение получено как модельное для сравнения его химических и спектроскопич. свойств со свойствами одного из продуктов деградации эхинулина с целью выяснения структуры последнего. I и II имеют синюю флуоресценцию в УФ-свете, а II — зелено-желтую. I — III дают с тринитробензолом (IV) комплексные соединения красно-оранжевого цвета, дают положительную р-цию Эрлиха и сочетаются с *n*-нитрофенилдиазонием или 2,4-динитрофенилдиазонием, образуя соответственно красные или коричнево-черные азокрасители. 0,1 моля *n*-толилгидразина, 0,3 моля ацетона и 120 *мл* ксилола кипятят до полного отщепления воды, отгоняют 20—30 *мл* р-ра, добавляют 0,1 моля $ZnCl_2$ и кипятят 80—90 мин., отгоняют р-ритель, остаток извлекают эфиром, удаляют эфир, отгоняют с паром, получают I, выход 18,3%. Смесь 250 *мл* диэтиланилина (V), 0,1 моля N-ацетил-2,4-диметиланилина и 20 *г* $NaNH_2$ нагревают в токе N_2 4—5 час. при 220°, отгоняют V (240—250°, N_2), остаток обрабатывают водой, извлекают эфиром и далее, как описано выше, получают I с выходом 57—58%, т. пл. 115—116° (из гексана). Аналогично из N-ацетил-2,6-диметиланилина получают II, выход 66%, т. кип. 103—105°/0,6 *мм*; т. пл. 36—37° (из петр. эф.) Из хлоргидрата 2,4-ксилилгидразина, ацетона и $ZnCl_2$ в ксилоле аналогично I получают III, выход 16 %. III образуется также из N-ацетилмезидина и $NaNH_2$ в V, выход 63%, т. кип. 104—106°/0,4 *мм*; n_D^{20} 1,5506, пикрат, т. пл. 150° (из бзн.). Комплексные соединения: I и IV, т. пл. 168° (из сп.); II и IV, т. пл. 161° (из сп.); III и IV, т. пл. 149° (из бзн.). К суспензии сульфата *n*-нитрофенилдиазония в спирте при 0° медленно добавляют спирт. р-р 2-метилиндола (VI), I, II или III и выделяют соответственно 2-метил-3-(*n*-нитроазобен-

зол)-индол, т. пл. 225—226° (с разл.) (из пиридина-воды, 1 : 2), 2,5-диметил-3-(*n*-нитроазобензол)-индол, т. пл. 236° (разл.) (из пиридина-воды, 2 : 1), 2,7-диметил-3-(*n*-нитроазобензол)-индол, т. пл. 228° (с разл.) (из пиридина-воды, 1 : 1) и 2,5,7-триметил-3-(*n*-нитробензол)-индол, т. пл. 244—245° (разл.) (из пиридина-воды, 1 : 1). Аналогично описанному выше при сочетании сульфата 2,4-динитрофенилдиазония с VI, I—III получены соответственно 2-метил-3-(2',4'-динитроазобензол)-индол, т. пл. 137—141° (из пиридина-воды, 1 : 1), 2,5-диметил-3,(2',4'-динитроазобензол)-индол, т. разл. 171-175° (из пиридина-воды, 1 : 1), 2,7-диметил- и 2,5,7-триметил-3-(2',4'-динитроазобензол)-индол, которые не удалось перекристаллизовать ни из одного испытанного р-рителя. Л. Я.

3887. Сульфирование нафтизатинов. Черутти (Sulfonation des naphtisatines. Cérutti Ernest), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1105—1107 (франц.)

Сульфирование α- и β-нафтизатинов (I и II) приводит к ожидаемым 5-сульфо-6,7-бензизатину (III) и 3'-сульфо-4,5-бензизатину (IV). Строение III и IV подтверждено сравнением с синтетич. образцами, полученными ранее (РЖХим, 1955, 31635). Р-р 2 *г* I в 15 *г* H_2SO_4 (66° Bé) охлаждают, прибавляют 6 *г* 60%-ного олеума, через 1,5 часа (~20°) выливают в смесь льда с водой, добавляют 250 *мл* насыщ. р-ра NaCl, осадок дигидрата Na-соли III промывают кипящим спиртом, выход 70%, бензоилгуанидиновая соль, т. пл. 242°. Р-р 2 *г* II в 20 ч. H_2SO_4 (66° Be) нагревают 10 час. при 45—50° и выливают в р-р 140 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 400 *мл* воды, дигидрат Na-соли IV промывают спиртом, выход 72—75% (из воды), бензоилгуанидиновая соль, т. пл. 305—306°. Л. И.

3888. Этиловый эфир 1-метил-4-бензилпиперидин-карбоновой-4 кислоты и новый синтез 1-метил-4-цианпиперидина. Шмуц, Кюнцле (1-Methyl-4-benzyl-piperidin-4-carbonsäure-äthylester und neue Synthese des 1-Methyl-4-cyano-piperidins. Schmutz J., Künzle F.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 925—930 (нем.)

В развитие работы авторов (см. РЖХим, 1955, 40148) конденсацией этилового эфира (диметиламиноэтил)-циануксусной к-ты $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(CN)COOC_2H_5$ (Iа) и этилового эфира (бензилметиламиноэтил)-циануксусной к-ты $CH_3(C_6H_5CH_2)NCH_2CH_2CH(CN)COOC_2H_5$ (Iб) с этиленбромидом (II) получены соответственно 4-циан-4-карбэтокси-1,1-диметилпиперидинийбромид (IIIа) и 4-циан-4-карбэтокси-1-бензил-1-метилпиперидинийбромид (IIIб). Из IIIа после омыления и пиролиза получен 1-метил-4-цианпиперидин (IV), а из него С-бензилированием в присутствии C_6H_5Na с последующим омылением— 1-метил-4-бензилпиперидин-карбоновая-4 к-та (V). Физиологич. испытание на крысах этилового эфира V показало, что его спазмолитич. и аналгетич. действие заметно ниже, чем для «долантина» (аналог, не содержащий метиленовой группы между ядрами), а токсичности их примерно равны. Выход Iа (Huber W. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1618) повышен с 39 до 67% введением извлечения Iа холодной HCl. К смеси 0,325 моля Na-производного этилового эфира циануксусной к-ты и 170 *мл* этилового эфира той же к-ты при ~ 100° прибавляют (1 час.) р-р 0,325 моля 2-хлорэтилметилбензиламина (получен по Sheeham J. C., Mumaw C. E., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2129) в 80 *мл* абс. C_6H_6 и размешивают 1 час. После охлаждения извлекают холодной разб. HCl, а из нее после подщелачивания Na_2CO_3 получают 77,2 *г* неочищ. Iб, масло, n_D^{20} 1,4990. Смесь 131 *г* Iа и 27,8 *г* $NaNH_2$ в 520 *мл* абс. диоксана кипятят до растворения осадка, затем при 40° прибавляют 134° *г* II, размешивают (1 час при 50—55°; 1,5 часа при 90°), осадок извлекают горячим CH_3OH, из которого эфиром осаждают IIIа, выход 37,6%, т. пл. 175—176° (разл. из сп.). Аналогично из 0,297 моля Iб получают 25 *г* IIIб, т. пл. 180—182° (из сп.+ эф.). Омылением 19,3 *г* IIIа (50 *мл* 2 н. HCl, 2 часа, 20°, упаривание и сушка в вакууме при 45°) получено 18,5 *г* неочищ. к-ты (т. пл. 178—180° с декарбоксилированием), которая подвергнута пиролизу в вакууме при 230—250°, получен IV, выход 68%, т. кип. 82—85%/12 *мм*, n_D^{20} 1,4609, пикрат, т. пл. 244—247° (из CH_3OH + вода). К 0,213 *г*-атома Na-порошка в 60 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,106 моля хлорбензола (40°, ток N_2), после экзотермич. р-ции (т-ра не выше 30—36°, 2 часа) размешивают 6 час. при 20° и добавляютза 10 мин. при 20°р-р 0,1 моля IV в 20 *мл* абс. C_6H_6, через 45 мин. (при 23°) охлаждают до 8—10° и прибавляют за 20 мин. р-р 0,1 моля $C_6H_5CH_2Br$ в 30 *мл* абс. C_6H_6. Через 12 час. разлагают 5 *мл* спирта и 80 *мл* воды, получают 8 *г* 1-метил-4-бензил-4-цианпиперидина (VI), т. кип. 91—92°/0,07 *мм* n_D^{21} 1,5389, хлоргидрат, т. пл. 272—273° (разл., из абс. сп.), пикрат, т. пл. 203—204° (из CH_3OH), иодметилат, т. пл. 250,5—252° (из абс. сп.). 4,1 *г* VI после кипячения 20 час. с 40 *мл* спирта и 40 *мл* 6%-ного водн. NaOH, упаривания, извлечения $CHCl_3$ дают 1,3 *г* амида V, т. пл. 175—176° (из эф.+ петр. эф.). Маслянистый фильтрат после отделения амида V кипятят 20 час. с 30 *мл* конц. HCl и выделяют 2,6 *г* аморфной V, которая действием $SOCl_2$ (30 *мл*, кипячение 2 часа) превращена в хлорангидрид, последний со спиртом (кипячение 2,5 часа) дает этиловый эфир V, выход 1,55 *г*, т. кип. 100—102°/0,07 *мм*, n_D^{22} 1,5136, хлоргидрат, т. пл. 180—182° (из изопропанола + эф.), пикрат, т. пл. 160—161° (из сп.), иодметилат, т. пл. 229—230° (из асб. сп.). Все т-ры плавления определялись в блоке Кофлера; исправлены. В. П.

3889. Конденсация ароматических альдегидов с 2-этилпиридином и 4-этилпиридином. Филлипс (The condensation of aromatic aldehydes with 2-ethylpyridine and with 4-ethylpyridine. Phillips Arthur P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3986—3987 (англ.)

Изучена р-ция конденсации 2-этил-(I) и 4-этил-(II) пиридинов с альдегидами, обладающими различной реакционной способностью CO-группы, RC_6H_4CHO, где R=*n*-NO_2 (III), *м*-NO_2 (IV), H (V), *n*-CH_3O (VI), *n*-$(CH_3)_2N$ (VII). I при конденсации с альдегидами III, IV и V, обладающими высокой реакционной способностью CO-группы, дает хорошие выходы продуктов конденсации; с альдегидами VI и VII, обладающими низкой реакционной способностью, получаются следы продуктов или р-ция совсем не идет. II со всеми изученными альдегидами дает хорошие выходы, уменьшающиеся в последовательности: III>IV>V>VI>VII. Смесь 0,1 моля I или II, 0,1 моля альдегида и 0,12 моля $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час. при 190±2°, быстро отгоняют CH_3COOH или $(CH_3CO)_2O$ и непрореагировавший этилпиридин, остаток выливают в 100 *мл* воды, доводят pH до 11, полученное в-во кристаллизуют или, если оно жидкое, извлекают эфиром и перегоняют. Приведены выходы, т. пл. или т. кип. продуктов конденсации I с III—VII и р-рители для кристаллизации: 90.95—96°,CH_3OH; 70, 195—196°, CH_3OH,$CH_3COOC_2HH_5$; 70, 144—145°/1 *мм*; 5, 195—200°/10 *мм*; 0, —, —, II с III—VII: 90, 110—111°, C_6H_6, C_6H_{14}; 80, 114—115°, спирт; 80,72—73°, C_6H_{14}; 65, 83—84°, C_6H_{14}; 60, 164—165°, CH_3OH. Ю. Р.

3890. Синтез ω-(3- и 5-оксипиридил-2)-жирных кислот. Грубер (Die Synthese von ω-(3-und 5-Oxy-

pyridyl-(2))-fettsäuren. Gruber Wilhelm), Chem. Ber., 1955, 88, № 2, 178—186 (нем.)

Изучена р-ция аммонолиза ω-фурфуроилалифатич. к-т $HOOC(CH_2)_nCOC = CHCH = CRO$ (**I a** R = H, *n* = 2; **б** R = H, *n* = 6; **в** R = H *n* = 7; **г** R = CH_3, *n* = 3; **д** R = CH_3, *n* = 7) и ω = (5-ацетилфурил-(2)-алифатич. к-т $HOOC(CH_2)_nC = CHCH = C(COCH_3)O$ (**II a** *n* = 2, **б** *n* = 7) в соответствующие к-ты, производные оксипиридина $HOOC(CH_2)_nC = CR''CH = CR'CR = N$ (**III a** R = R' = H, R'' = OH, *n* = 2; **б** R = R' = H, R'' = OH, *n* = 7; **в** R = CH_3, R' = H, R'' = OH, *n* = 3; **г** R = CH_3, R' = H, R'' = OH, *n* = 7; **д** R = CH_3, R' = OH, R'' = H, *n* = 2; **е** R = CH_3, R' = OH, R'' = H, *n* = 7). **I** получены алкилированием эфиров фурфуроилуксусных к-т эфирами ω-бромкарбоновых к-т с последующим гидролизом и декарбоксилированием. Восстановлением **Iб** получена ω-(фурил-2)-каприловая к-та (**IV**). Из этилового эфира β-(фурил-2)-пропионовой к-ты (**V**) и этилового эфира **IV** по р-ции Фриделя — Крафтса получены **IIa** и **IIб** соответственно. **III** растворимы в воде, дают коричнево-красное окрашивание с $FeCl_3$ и сочетаются с солями диазония. **IIIe**, судя по УФ-спектру (в сп., 0,1 н. спирт. р-ре NaOH и 0,1 н. спирт. р-ре HCl), идентичен продукту дегидрирования карпамовой к-ты—первого продукта распада карпаина из *Carica papaya* L. (РЖХим, 1954, 41246). 6 *г* Na и 30 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ вносят при 80° в 88 *г* этилового эфира 5-метилпирослизевой к-ты (**VI**), в течение 12 час. при 95° вносят еще 6 раз то же кол-во Na, **VI** и 30 *мл* C_6H_6; охлаждают, выливают на лед с разб. HCl, органич. слой отделяют и получают этиловый эфир (5-метилфурфуроил)-уксусной к-ты (**VII**), выход 65%, т. кип. 114—116°/0,5 *мм*. Р-р 42,3 *г* этилового эфира ω-бромгептиловой к-ты в 100 *мл* C_6H_6 приливают к 35 *г* **VII** и C_2H_5ONa (из 4,1 *г* I Na и 135 *мл* абс. сп.), кипятят 12 час. выливают на лед, подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, получают диэтиловый эфир α-(5-метилфурфуроил)-азелаиновой к-ты (**VIII**), выход 57%, т. кип. 215—217°/0,1 *мм*. Аналогично получают диэтиловые эфиры фурфуроилянтарной к-ты, выход 78%, т. кип. 143—146°/0,5 *мм*; α-(5-метилфурфуроил)-глутаровой к-ты, выход 48%, т. кип. 167—170°/0,5 *мм*; α-фурфуроилазелаиновой к-ты, выход 72%, т. кип 183—185°/0,2 *мм*; α-фурфуроилкорковой к-ты, выход 66%, т. кип. 182—184°/0,5 *мм*. 9 *г* **VIII** растворяют в 300 *мл* 3%-ного KOH (10 час.), нерастворившийся осадок извлекают эфиром, щел. р-р подкисляют, полученную кетодикарбоновую к-ту извлекают эфиром, эфир удаляют, остаток кипятят с 100 *мл* 1 н. H_2SO_4, извлекают эфиром и получают **Iд**, выход 92%, т. пл. 78—80° (из эф.-петр. эф.), этиловый эфир, т. кип. 169—172°/0,3 *мм*. Аналогично получают **Ia**, т. пл. 119—121°; этиловый эфир, выход 96%, т. кип. 108—111°/0,3 *мм*; т. пл. 58—60° (из петр. эф.), **Iб**, т. пл. 63—65°; **Iв** т. кип. 135—136°/1 *мм*, т. пл. 78—80°; метиловый эфир, т. кип. 145—148°/0,1 *мм*, **Iг**, т. пл. 104—106°, этиловый эфир, т. кип. 125—126°/03 *мм*, т. пл 48—50°. 7,9 *г* триэтилового эфира гептан-1,1,7-трикарбоновой к-ты и 75 *мл* абс. C_6H_6 приливают к р-ру C_2H_5ONa (из 0,58 *г* Na), по растворении добавляют 8,1 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и медленно отгоняют спирт (6 час.), по охлаждении приливают р-р 3,25 *г* фурфуроилхлорида в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, выливают на лед, извлекают C_6H_6, удаляют р-ритель, остаток растворяют в абс. спирте и $CH_3COOC_2H_5$ (1 : 1), гидрируют над 0,5 *г* 10%-ного Pd/C и 0,5 *г* 10-ного Pd/$SrCO_3$, получают **Iв**, выход 49%. Нагревают (12 час., 150°) 34 *г* **Iб**, 34 *г* гидразингидрата (70%-ного), 34 *г* NaOH и 1200 *мл* этиленгликоля и получают **IV**; этиловый эфир **VI**, выход 43%, т. кип. 118—121°, S-бензилизотиурониевая соль, т. пл. 131—133° (из CH_3OH). Р-р 20 *г* **V** в 12,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ приливают при 0° к 1,7 *г* эфирата BF_3, через 1 час (~ 20°) выливают на лед и из эфир. р-ра выделяют этиловый эфир **IIa**, выход 25%, т. кип. 106—108°/0 5 *мм*; *n*-нитрофенилгидразон эфира **IIa**, т. пл. 163—165°; омылением 8 *г* эфира **IIa** 250 *мл* 0,5 н. KOH (~ 20°) получают **IIa** выход 97%, т. пл. 133—135°. Аналогично из этилового эфира **IV** получают эфир **IIб**, выход 18%, т. кип. 153—155°/1 *мм*; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 104—106°. Растворяют 4,1 *г* этилового эфира **Iд** в 30 *мл* насыщ. при 0° спирт. р-ра NH_3, вносят 0,8 *г* NH_4Cl и нагревают 15 час. при 165°. Спирт отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 12 час. 100 *мл* 2 н. NaOH, экстрагируют $CHCl_3$. Щел. р-р сильно подкисляют, извлекают эфиром, доводят до pH 5—6, насыщают NaCl, экстрагируют эфиром и получают **IIIг**, выход 54%, т. пл. 76—78°. При аммонолизе **Iд** водн. NH_3 получают 61% **IIIг**; этиловый эфир **IIIг**, т. пл. 51—53°, $\lambda_{макс}$ в *мμ* (в скобках lg ε) 251 (2,65), 291 (3,82) (в сп.); 248 (3,95), 274 (2,90), 314 (3,85) (0,01 н. NaOH); 256 (0,40). 303 (3,94) (0,2 н. HCl); хлоргидрат этилового эфира **IIIг**, выход 80%, т. пл. 112—114°. Нагревают (165°, 20 час., 3,0 *г* **IIб**, 10 *мл* конц. NaOH и 0,4 *г* NH_4Cl, выпаривают в вакууме, остаток обрабатывают 50 *мл* 3 н. NaOH (6 час.), извлекают $CHCl_3$, подкисляют (pH 1—2) и извлекают эфиром; устанавливают pH 5—6, насыщают NaCl, извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток обрабатывают 50 *мл* абс. спирта, насыщ. HCl (газом) и через 2 дня получают этиловый эфир **IIIe**, выход 30%, т. пл. 80—82°, $\lambda_{макс}$ в *мμ* 248 (2,77); 288 (3,81) (в сп.); 248 (3,83); 274 (2,80); 312 (3,80) (в 0,01 н. NaOH); 235 (4,05); 252 (2,15); 303 (3,98) (в 0,1 н. HCl). Гидролизом эфира **IIIe** получают хлоргидрат **IIIe**, выход 33%, т. пл. 88—89°; хлоргидрат амида **IIIa**, выход 45%, т. пл. 96—98°. Аналогично из 4,6 *г* **IIa** с 30 *мл* конц. NH_4OH и следами NH_4Cl получают хлоргидрат амида **IIIд**, выход 34%, т. пл. 232—235° (разл.); этиловый эфир **IIIд**, т пл. 70—72°, $\lambda_{макс}$ в *мμ* 270 (3,73) (в сп.); 248 (4,50); 309 (3,83); 274 (3,11) (в 0,01 н. NaOH); 279 (3,90), 246 (2,95) (0,1 н. HCl); хлоргидрат эфира **IIIд**, т. пл. 156—158°; гидролизом хлоргидрата амида **IIIд** получают **IIIд**, т. пл. 140—142°; **IIIд** получена и из эфира соответствующей кетокислоты со спирт. NH_3, выход 48%. Получены также: **IIIa**, т. пл. 189—191°; **IIIб**, т. пл. 87—89°; и **IIIв**, т. пл. 174—176°. З. М.

3891. Синтетические туберкулостатические средства. IX. Диалкильные производные гидразида изоникотиновой кислоты. Фокс, Гибас (Synthetic tuberculostats. IX. Dialkyl derivatives of isonicotinylhydrazine. Fox H. Herbert, Gibas John T.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 1, 60—69 (англ.)

Для проверки противотуберкулезной активности синтезированы два ряда (*А* и *Б*) диалкильных производных гидразида изоникотиновой к-ты (**I**). Соединения ряда *А* являются структурными аналогами диацильных и алкилиденовых производных **I**, обладающих высоким

N—CONHN<R, R' (*А*); N—CONHR''' | R'' (*Б*)
XII R'' = R''' = CH_3
XIII R'' = R''' = $CH(CH_3)_2$
XV R'' = R''' = $CH_2C_6H_5$

туберкулостатич. действием. *А* получены двумя методами: а) из хлоргидрата хлорангидрида изоникотиновой к-ты (**II**) и соответствующего несимметрич. гидразина в присутствии C_5H_5N и б) при действии на 1-изоникотиноил-2-алкилгидразин галоидными алкилами в присутствии $NaOC_2H_5$ (перечисляются R, R' (для *А*, полученных по методу б, R обозначает радикал галоидного алкила, вводимого в р-цию), метод получения, т. пл. основания, т. пл. дихлоргидрата в °С: CH_3, CH_3, а, 120—121 (из бзл.), 210—211 (разл., из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH)

(III); C_2H_5, C_2H_5,а, 89,5—90,5 (из бзл.), 205—208 (разл., из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH) (**IV**); CH_3, C_2H_5, б, —, 196—197 (разл., из сп.) (**V**); $CH_2CH{=}CH_2$, CH_3, б, —, 162,5—163,5 (разл., из *изо*-C_3H_7OH) (**VI**); $CH_2CH(CH_3)_2$, б, 95—96 (из бзл.),—,(**VII**); $CH_2CH{=}CH_2$, C_2H_5, б, —, 176,5—177,5 (разл., из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH); $CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$, б, 110—111 (из CCl_4-лигр.), 202—203 (разл., из *изо*-C_3H_7OH) (**VIII**); $CH_2CH{=}CH_2$, $CH(CH_3)_2$, б, —, 188,5—189,5 (разл., из сп.); *н*-C_4H_9, $CH(CH_3)_2$, б, —, 203—205 (разл., из CH_3OH-ацетона) (**IX**); $CH_2C_6H_5$, CH_3, б, —, 183,5—184,5 (разл., из сп.); $CH_2C_6H_5$, C_2H_5, б, —, 196—197 (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH); $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$, б, 161—162 (из разб. сп.), —(**X**); C_6H_5, C_6H_5, а, 183,5—184,5 (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 208—212 (из CH_3OH-этилацетата); $RR' = -(CH_2)_5-$, а, 174,5—175,5 (из толуола), —,(**XI**); $RR' = -CH_2CH_2OCH_2CH_2$, —, а, 195,5—196,5 (из этилацетата), —. Соединения типа *Б* получены взаимодействием **II** с симметрич. гидразинами или пиразолами в присутствии C_5H_5N. Все синтезированные соединения при испытании на мышах, зараженных человеческим штаммом *M. tuberculosis* H37Rv, показали меньшее по сравнению с **I** туберкулостатич. действие; особенно низкой активностью обладают соединения ряда *Б*. Пример получения *А* по методу а. К р-ру 36 *г* **II** в 150—200 *мл* C_5H_5N прибавляют 18 *г* N, N-диметилгидразина, по охлаждении C_5H_5N отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают насыщ. р-ром K_2CO_3 и экстрагируют $CHCl_3$, получают 20 *г* **III**; дихлоргидрат получен при действии на р-р **III**в *изо*-C_3H_7OH спирт. HCl. При получении **IX** и **XI** выделение оснований ведут 6н. NaOH. Пример получения *А* по методу б. К р-ру 15 *г* 1-изоникотиноил- 2-метилгидразина и $NaOC_2H_5$ в спирте (2,3 *г* Na и 100 *мл* C_2H_5OH) прибавляют 8,5 *мл* хлористого аллила, смесь кипятят 1,5 часа и после охлаждения отделяют NaCl. Остаток после упаривания в вакууме экстрагируют $CHCl_3$ и **VI**, выделенный в виде масла, переводят по описанному выше методу в дихлоргидрат. При получении **V**, **VII** и **VIII** после нагревания смеси (1—2 часа) спирт удаляют в вакууме, остаток обрабатывают конц. водн. NH_3 и после упаривания экстрагируют $CHCl_3$. **VIII** приготовляют также из **I** и *изо*-C_3H_7J в присутствии $NaOC_2H_5$ (кипячение 17 час.). При получении **IX** смесь кипятят 12—16 час. **X** выпадает сразу при охлаждении реакционной смеси после кипячения (5 мин.); **X** получен также кипячением (40 мин). р-ра 13,6 *г* **I** и 24 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ в 150 *мл* C_5H_5N. К 26,6 *г* дихлоргидрата *симм.*-диметилгидразина в 300 *мл* C_5H_5N прибавляют 17,8 *г* **II** в 300 *мл* C_5H_5N (30 мин.), после перемешивания (30 мин.) смесь нагревают (~100°, 30 мин.). Пиридин удаляют в вакууме, остаток обрабатывают конц. водн. NH_3, упаривают досуха в вакууме, 1-изоникотиноил-1,2-диметилгидразин (**XII**) экстрагируют $CHCl_3$, т. кип. 130—140°/5 *мм*, оксалат, т. пл. 142—143° (из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру 7,5 *г* хлоргидрата *симм.*-диизопропилгидразина в 50 *мл* горячего C_5H_5N по частям прибавляют 9 *г* **II**. Фильтрат концентрируют в вакууме, экстрагируют $CHCl_3$ и после удаления р-рителя обрабатывают разб. водн. NH_3. Последний упаривают в вакууме и остаток растворяют в эфире. При пропускании HCl получают хлоргидрат 1-изоникотиноил-1,2-диизопропилгидразина (**XIII**), т. пл. 155—156,5° (из этилацетата), при обработке которого в *изо*-C_3H_7OH спирт. р-ром HCl, повидимому, образуется дихлоргидрат, т. пл. 119—120°. Из 25 *г* хлоргидрата *симм*-дибензилгидразина (**XIV**), 17,8 *г* **II** и 200 *мл* C_5H_5N после нагревания (~100°, 45 мин.), удаления р-рителя в вакууме и обработки водой (200 *мл*) получают 14 *г* 1-изоникотиноил-1,2-дибензилгидразина (**XV**), т. пл. 102—103° (из бзл.-лигр.), хлоргидрат, т. пл. 220—221° (из сп.). При получении 1-изоникотиноил-1-бензил-2-бензилиденгидразина (**XVI**) из N′-бензил-N²-бензилиденгидразина (**XVII**) и **II** (нагревание 30 мин.) после удаления C_5H_5N остаток растворяют в *изо*-C_3H_7OH и при действии HCl в спирте получают хлоргидрат **XVI**, т. пл. 234—239° (из 2 н. HCl). Нагреванием в воде его переводят в **XVI**, т. пл. 126—127° (из водн. CH_3OH). **XIV**, т. пл. 221—223° (из CH_3OH) получают каталитич. гидрированием 21 *г* бенэальазина в 12,5 *мл* 8 н. спирт. HCl в CH_3OH над Pt (~20° 3,5 *ат*) до поглощения 2 молей H_2. При поглощении 1 моля H_2 в этих условиях образуется хлоргидрат **XVII**, т. пл. 146—148° (из бзл.). 1-изоникотиноилпиразол возгоняется ~300°, не плавясь; 1-изоникотиноил-3,5-диметилпиразол (**XVIII**), т. пл. 86,5—87,5° (из лигр.) получают аналогично **XV** при действии на **II** пиразола и соответственно 3,5-диметилпиразола. **XVIII** получают также при нагревании до растворения смеси 13,7 *г* **I**, 10 *г* ацетилацетона, 0,5 *мл* 3 н. HCl и 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH, удалении р-рителя в вакууме и последующей обработке водой. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение VIII см. РЖХим, 19:5, 16364. В. Я.

3892. Термическое разложение *бис*-пиридиниевых солей тетраметилен- и пентаметилендибромидов. Лайл, Гардайкс (The thermal decomposition of the *bis*-pyridinium salts of tetramethylene and pentamethylene dibromides. Lyle Robert E., Gardikes John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1291—1292 (англ.)

Реакцией тетраметилен-(**I**) и пентаметилендибромида (**II**) с пиридином (**III**) получены устойчивые соответствующие кристаллич. *бис*-пиридиниевые соли (**Ia** и **IIa**), которые образуются также в том случае, если **III** взят в молярном отношении; монопиридиниевые соли выделены не были. Нагревание **Ia** или **IIa** при 230—270° приводит к образованию 2 молей бромгидрата **III** и бутадиена или соответственно, 1,3-пентадиена (выход 73%, т. кип. 41—44°, n^{21}_D 1,4310) идентифицированных в виде их тетрабромпроизводных. 2 моля сухого **III** приливают к р-ру 1 моля **I** в абс. CH_3OH; через 48 час. отгоняют CH_3OH и получают **Ia**, выход колич., т. пл. 237—239° (из абс. сп.+ эф. или ацетон). Т. К.

3893. Синтез азотсодержащих гетероциклов. Сообщение IX. О конденсации амидамидина малоновой кислоты с β-дикарбонильными соединениями. Дорнов, Нёйзе (Über die Kondensation von Malonsäureamidamidin mit β-Dicarbonyl-Verbindungen. Synthese stickstoffhaltiger Heterocyclen. IX. Mitteilung. Dornow Alfred, Neuse Eberhard), Arch. Pharmazie, 1954, **287**/59, № 7, 361—376 (нем.)

Продолжено исследование р-ции конденсации амидамидина малоновой к-ты $H_2NC(=NH)CH_2CONH_2$ (**I**) с β-дикарбонильными соединениями (см. Chem. Ber., 1951, **84**, 296). **I** с 1-оксиметиленциклопентаноном-2

III R = H, R′R″ = —(CH₂)₃—
V R = CH₃, R′R″ = —(CH₂)₄—
XII R = CH₃, R′ = H, R″ = OH

VII

(**II**) в спирт. р-ре дает амид 2-аминоциклопентено-(5,6)-пиридинкарбоновой-3 к-ты (**III**), а с 1-ацетилциклогексаноном-2 (**IV**) в водн. р-ре образует амид 2-амино-4-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (**V**). При взаимодействии **I** с этиловым эфиром циклогексанон-1-карбоновой-2 к-ты (**VI**) образуется ацильное производное (**VII**), которое легко циклизуется в амид 1-окси-3-амино-5,6,7,8-тетрагидроизохинолинкарбоновой-4 к-ты (**VIII**). Строение **V** и **VIII** доказано сравнением их ИК-спектров со спектрами родственных хинолиновых и изохинолиновых соединений, а также превращению **VII** и **VIII** действием HCl в 3-амино-5,6,7,8-тетрагидроизохинолон-1 (**IX**). Для биологич.

испытаний из **V**, **VIII** и описанного ранее (см. ссылку выше) амида 2-амино-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (**X**) действием *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида (**XI**) получены сульфонамиды. Конденсация **I** с ацетоуксусным эфиром приводит к образованию амида 6-окси-4-метил-2-аминоникотиновой к-ты (**XII**), наряду с ним образуется 6-окси-4-метилпиримидил-2-ацетамид (**XIII**). Доказано, что Пиннер (Ber., 1895, **28**, 479) из продуктов этой р-ции выделил только **XII**, но приписал ему строение **XIII**. При действии HNO_2 **XII** нитрозируется в положение 5, а не по NH_2-группе. **XII** омыляется HCl (к-той) в 6-окси-4-метил-2-аминоникотиновую к-ту (**XIV**), которая действием разб. H_2SO_4 превращается в 2,6-диокси-4-метилпиридин (**XV**). Строение **XII** подтверждено прямым синтезом этилового эфира **XIV** (**XVI**), который так же как и **XII** под действием H_2SO_4 переходит в **XV**. 0,0224 моля Na-производного **II** и 0,0225 моля хлоргидрата **I** в 30 *мл* абс. CH_3OH кипятят 15 час., горячий р-р фильтруют, от осадка и из фильтрата получают **III**; промытый водой осадок обрабатывают кипящим CH_3OH, что дает дополнительное кол-во **III**, общий выход 25%, т. пл. 254° (из CH_3OH), р-ры **III** обладают интенсивной синей флуоресценцией, хлоргидрат, т. пл. 288—290° (разл., из разб. HCl). 1,5 *г* **III** кипятят 10 час. с 10 *мл* конц. HCl, получают хлоргидрат 2-аминоциклопентено-(5,6)-пиридинкарбоновой-3 к-ты (**XVII**), т. пл. 259° (разл., из разб. HCl); **XVII** получен действием NaOH и CH_3COOH, выход 80%, т. пл. 311—313° (разл., из 50%-ной CH_3COOH). При обработке хлоргидрата **XVII** избытком $NaNO_2$ в 15%-ной H_2SO_4 с последующим нагреванием (2 часа) получена 2-оксициклопентено-(5,6)-пиридинкарбоновая-3 к-та (**XVIII**), выход 69%, т. пл. 270° (из воды), которая при нагревании выше т-ры плавления декарбоксилируется в циклопентено-(5,6)-пиридон-2, т. пл. 180° (сушка при 100—105°), пикрат, т. пл. 160° (из водн. сп.). Обработкой **III** избытком $NaNO_2$ в H_2SO_4 получен амид **XVIII**, выход 78%, т. разл. 365° (из воды). Из хлоргидрата **I**, **IV** и KOH (по 0,05 моля) в 35 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH (многодневное стояние при ~20°) получают **V**, выход 45%, т. пл. 215° (из сп.), пикрат, т. пл. 251° (разл., из сп.). Из **V** и HNO_2 получена 2-окси-4-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновая-3 к-та, выход 75%, т. пл. 240° (из сп.), которая при нагревании выше т-ры плавления дает 4-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолон-2, т. пл. 217—218° (из водн. сп.). При обработке **V** действием **XI** в присутствии триметиламина (Loop W., Lührs E., Liebigs Ann. Chem., 1952, **580**, 225) получен амид 2-(*п*-ацетамидобензолсульфамидо)-4-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой к-ты, выход 62%, т. пл. 258—260° (разл., из воды). Аналогично из **X** и **XI** получают сульфамид, выход 80%, т. пл. 308—310° (разл.), гидролизом которого 10%-ным р-ром KOH (кипячение 2 часа) получают 2-(*п*-ацетамидобензолсульфамидо)-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновую-3 к-ту, выход 60%, т. пл. 222° (разл., из водн. CH_3OH). Если гидролиз ведут 30%-ной HCl, то получают 2-аминотетрагидрохинолинкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 290° (разл., из водн. CH_3COOH). При смешении (0°) 0,13 моля KOH в 120 *мл* 50%-ного спирта, 0,12 моля **VI** и 0,13 моля хлоргидрата **I** в 100 *мл* воды получают **VII**, выход 90—97%, т. пл. 172—173° (разл., из сп.). Растворением **VII** при нагревании в лед. CH_3COOH получают с почти колич. выходом **VIII**, т. пл. 200° (из разб. CH_3COOH). Обработкой **VII** или **VIII** конц. HCl (кипячение 1 час) получен **IX**, выход 90—95%, т. пл. 202°, хлоргидрат, т. пл. 300—302° (разл., из воды). Из **VIII** и **XI** образуется сульфамид, т. разл. 400°. При взаимодействии **I** и $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в условиях, описанных Пиннером (см. ссылку выше), получают **XII**, т. пл. 252° (разл., из воды), хлоргидрат, т. пл. 180—182° (разл.), пикрат, т. пл. 207° (разл., из сп.), сульфат, т. пл. 224° (разл.), О-ацетильное производное, т. пл. 249° (из воды). Из маточных р-ров **XII** выделен **XIII**, выход 55—60%, т. пл. 235—237° (разл., из воды). При гидролизе **XII** (кипячение с 35%-ной H_2SO_4, 8 час.) получен **XV**, т. пл. 190—191° (из воды), сульфат, т. пл. 218—219° (разл.), пикрат, т. пл. 171—173° (разл., из водн. сп.). При кипячении 8 час. 0,1 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 0,25 моля $C_2H_5OOCCH_2C(OC_2H_5){=}NH$ в 50 *мл* CH_3OH, последующем упаривании р-ра и длительном стоянии при 0°, получают **XVI**, выход 25—30%, т. пл. 242° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 169—171° (разл.). Из спирт. маточного р-ра выделяют 0,5 *г* в-ва, вероятно, этилового эфира 4-окси-2-амино-6-метилникотиновой к-ты, т. пл. 273° (разл.), хлоргидрат, т. пл. 196—197° (разл.). Кипячением 6 час. **XVI** в конц. HCl получают **XIV**, выход 60—70%, т. пл. 251—252° (разл., из воды). 30%-ная H_2SO_4 (кипячение 5 час.) превращает **XIV** или **XVI** в **XV**. При нитрозировании 1,67 *г* **XII** получают 0,8 *г* 5-нитрозо-**XII**, т. пл. 107° (разл., из разб. HCl). Нитрозированием **XVI** ($NaNO_2$ в 15%-ной H_2SO_4, 2 дня, ~20°) синтезирован этиловый эфир 2,6-диокси-5-нитрозо-4-метилникотиновой к-ты, т. пл. 158° (разл., из CH_3OH). Кипячением 30 мин. 1,17 *г* **XIII** с 5 *мл* конц. HCl получат хлоргидрат 6-окси-2,4-диметилпиримидина, т. пл. 318—320° (разл., из очень разб. HCl), свободное основание, т. пл. 194° (из бзл.). Смешением 0,012 моля **XIII** в 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 на холоду с 0,026 моля $NaNO_2$ в небольшом кол-ве воды получено изонитрозосоединение (NO вступает в CH_2-группу боковой цепи), выход 85%, т. пл. 234—235° (из воды). В **V** обнаружена частота 1315 $см^{-1}$, соответствующая частоте 1305 $см^{-1}$ в **X** и хинолине, в то время как в **VIII** и 1,3-диокси-4-циан-5,6,7,8-тетрагидроизохинолине она отсутствует, а в изохинолине частота 1305 $см^{-1}$ выражена очень слабо (приведена кривая). Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 18767. Е. З.

3894. **Озонолиз хинолина, 6,7-диметилхинолина, 5,8-диметилхинолина и 2,3-диметилхинолина в связи с реакционной способностью связей в циклической системе. Вибаут, Бур** (The ozonolysis of quinoline, 6,7-dimethylquinoline, 5,8-dimethylquinoline, and 2,3-dimethylquinoline in connection with the reactivity of the bonds in the ring system. Wibaut J. P., Boer H.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 4, 241—256 (англ.)

При озонировании (см. также Recueil trav. chim., 1951, **70**, 509) хинолина (**I**), 6,7-диметилхинолина (**II**) и 5,8-диметилхинолина (**III**) выделены продукты превращений глиоксаля (**IV**) и производных пиридиндиальдегида-2,3; таким образом, главной р-цией является озонолиз связей 5,6- и 7,8-. Не выделены продукты озонолиза по связям 5,10-, 6,7- и 8,9-. При озонировании 2,3-диметилхинолина (**V**), наряду с **IV** обнаружен диметилглиоксаль (**VI**), что указывает на побочную р-цию озонолиза по связи 3,4-. Из 1,2-диметил-4-аминобензола р-цией Скраупа (см. Manske R. H. F. и др., Canad. J. Research, 1942, **20 B**, 133) в среде $(CH_3CO)_2O$ синтезируют **II**, выход 75%, т. пл. 57—58°. Аналогично получают 5,6-диметил-8-нитрохинолин (**VII**), выход 49%, т. пл. 163—164°. Восстановлением **VII** Fe и CH_3COOH получают 5,6-диметил-8-аминохинолин, выход 60%, т. пл. 78°. Из амино-*п*-ксилола, аналогично синтезу **II**, получают **III**, выход 65%, т. кип. 158°/31 *мм*, 166°/42 *мм*, т. пл. 5,7—5,8°; пикрат, т. пл. 192—193°. Конденсацией *о*-аминобензальдегида и бутанона получают **V**, выход 65%, т. пл. 69,5°. Из 6-оксихинолина (см. Rosenheim O., Tafel J., Ber., 1893, **26**, 1501) получают 2-ацетилпиридинкарбоновую-3 к-ту (**VIII**), т. пл. 130°. Взаимодействием **VIII** с хлоргидратом NH_2OH в присутствии HCl (к-ты)

получают циклич. ангидрид оксима **VIII** (**IX**), т. пл. 171° (из сп.). При перекристаллизации из спирта *п*-нитрофенилгидразона **VIII** (**X**) получают циклич. ангидрид **X** (**XI**), т. пл. 270°. В р-р 10 ммолей **I** в 25 *мл* $CHCl_3$, высушенного P_2O_5, вводят за 2 часа 30 ммолей O_3 при —25°. В реакционной смеси после гидролиза бонаружены: **I** (получен пикрат); **IV** [*бис-п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 306° (из пиридина); диоксим, т. пл. 174°]; щавелевая к-та (получена Ca-соль); пиридиндиальдегид-2,3 (**XII**), *бис-п*-нитрофенилгидразон (**XIII**), т. пл. 250°; при обработке реакционной смеси NH_2OH выделены диоксим имида хинолиновой к-ты (**XIV**), т.пл.260° (из сп.) и монооксим имида хинолиновой к-ты, т. пл. 279° (из сп.). При окислении после озонирования H_2O_2 получена хинолиновая к-та, т. пл. 186°. При озонировании **II** в реакционной смеси после гидролиза обнаружены: **II**; **XII** (получен **XIV**, т. пл. 259°; **XIII**, т. пл. 248°); **VI** (диоксим, т. пл. 238; *бис-п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 320°). При озонировании **III** обнаружены после гидролиза реакционной смеси: **VIII** (получен **X**, т. пл. 269,5°, и **IX**; **IV** (диоксим; *бис-п*-нитрофенилгидразон) и не обнаружен метилглиоксаль. При озонировании **V** (при —40°) в реакционной смеси после гидролиза обнаружены **V** (получен пикрат), **IV** и **VI** (получены диоксимы), 2,3-диметилпиридиндиальдегид-5,6 (получен диоксим имида 2,3-диметилпиридиндикарбоновой-5,6 к-ты, т. пл. 293° (разл., из сп.). А. Г.

3895. Реакция анилов с 8-оксихинолином. **Филлипс, Кьюэн, Фернандо** (The reaction of anils wiht 8-quinolinol. Phillps J. P., Keown R. W., Fernando Quintus), J. Organ. Chem. 1954, **19**, № 6, 907—909 (англ.)

Реакцией гетероциклич. первичных аминов RNH_2 (**I**) с C_6H_5CHO (**II**) и 8-оксихинолином (**III**) получены N-замещ. 7-аминобензил-8-оксихинолины (**IV**) и измерены их спектры поглощения (в сп.). 2,6-диаминопиридин участвует в р-ции лишь одной аминогруппой. К р-ру 0,02 моля **I** и 0,02 моля **II** в 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH добавляют 0,02 моля **III** и оставляют при 20° на 3 недели; выпавший продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирта и ацетона (1 : 1). По этому методу из **I** получен ряд **IV** (перечисляются исходный **I**, время р-ции в днях, брутто-формулы полученных **IV**, выход в %, т. пл. в °C); $\lambda_{макс}$ в *мμ* (в скобках ε): 2-амино-3-метилпиридин, 18, $C_{22}H_{19}N_3O$, 36, 159°; 248 и 300 (59000 и 9 700); 2-амино-4-метилпиридин, 1, $C_{22}H_{19}N_3O$, 87,158°; 249 и 300 (42000 и 6800); 2-амино-5-метилпиридин, 0,3, $C_{22}H_{19}N_3O$, 85, 200°; 248 и 310 (54000 и 7500); 2-амино-6-метилпиридин, 0,2, $C_{22}H_{19}N_3O$, 80, 201°; 247 и 305 (52000 и 8800); 2,6-диаминопиридин, 0,05, $C_{21}H_{18}N_4O$, 55, 270°; 2-аминобензтиазол, 7, $C_{23}H_{17}N_3OS$, 30, 219°; 2-аминотиазол, 1, $C_{19}H_{15}N_3OS$, 43, 212°; 2-аминобензимидазол, 0,1, $C_{23}H_{18}N_4O$, 28, 202°; 246 и 284 (34000 и 14000); 3-аминохинолин, 11, $C_{25}H_{19}N_3O$, 36, 200°; 246 и 350 (16800 и 4800), антраниловая к-та, 7, $C_{23}H_{18}N_2O_3$, 45, 206°; 247 и 340 (49 000 и 6 400). Т. К.

3896. К вопросу о синтезе ксантуреновой кислоты. **Хейнрих, Хольт** (Beitrag zur Synthese der Xanthurensäure. Heinrich W. D., Holt C. V.), Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem., 1954, **297**, № 3-6, 247—248 (нем.)

Улучшен метод синтеза ксантуреновой (4,8-диоксихинолинкарбоновой-2) к-ты (**I**) (Melane A., Oroshnik W., J. Amer. Chem Soc., 1951, **73**, 3520; Furst A., Olsen C. J., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 412). В частности, на стадии циклизации диэтилового эфира 2-метоксифенилиминоянтарной к-ты (**II**) применен р-ритель «дифил» (**III**) [смесь дифенилового эфира (73%) и дифенила (27%)]. Смесь 39 *г* этилового эфира щавелевоуксусной к-ты, выделенного из 50 *г* его Na-производного, и 25,7 *г* *о*-анизидина (**IV**) нагревают 2 часа при ~100°; при охлаждении через 3—5 дней продукт конденсации закристаллизовывается. 8 *г* его измельчают, суспендируют в 120 *мл* **III**, кипятят 7 мин., охлаждают до 60°, прибавляют 900 *мл* бензина и оставляют на несколько дней при 4°; затем жидкость декантируют, а остаток растворяют в 1 *л* кипящей воды. Из фильтрата выделяется этиловый эфир 8-метокси-4-оксихинолинкарбоновой-2 к-ты (**V**), выход 38%, считая на **IV**. Смесь 8 *г* **V**, 19,3 *г* KJ и 59 *г* 95%-ной H_3PO_4 кипятят 3 часа с удалением образующегося CH_3J и по охлаждении медленно приливают 100 *мл* воды. Выделившийся осадок через 30 мин. растворяют в кипящей смеси 82,5 *мл* конц. HCl и 103,5 *мл* воды и добавляют 495 *мл* кипящей воды; выход **I** 94%, считая на **V**, т. пл. 295° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 243 и 340—42 *мμ*. В. Я.

3897. Синтез хлоргидрата 1,4,5,6,13,14-гексагидро-5-метил-8,9-метилендиоксифенантридина. **Мейсон, Уайлдман** (Synthesis of 1,4,5,6,13,14-hexahydro-5-methyl-8,9-methylendioxyphenanthridine hydrochloride. Mason L. H., Wildman W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6194—6195 (англ.)

В связи с изучением алкалоидов *Amaryllidaceae* синтезирован хлоргидрат 1,4,5,6,13,14-гексагидро-5-метил-8,9-метилендиоксифенантридина (**I**) по ранее разработанному методу (см. реф. 3986), исходя из бутадиена (**II**) и 3,4-метилендиокси-β-нитростирола (**III**). При конденсации **II** и **III** получен 4-(3,4-метилендиоксифенил)-3-нитроциклогексен (**IV**), который восстановлен $LiAlH_4$ до амина (**V**). **V** циклизацией с CH_2O (по Пикте—Шпенглеру) и N-метилированием переведен в **I**. 10 *г* **II**, 4 *г* **III**, 16 *мл* сухого толуола и следы гидрохинона постепенно нагревают в бомбе 4 дня до 110° и 8 дней при 110°. Получают **IV**, светлокоричневые призмы, выход 61%, т. пл. 97—99° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 234 *мμ* (lg ε 3,68), 288 *мμ* (lg ε 3,59). 3 *г* **IV** восстанавливают $LiAlH_4$, выделяют хлоргидрат **V**, выход 72%, т. пл. 240—242° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 238 *мμ* (lg ε 3,60), 288 *мμ* (lg ε 3,60). **V**, полученное из 0,8 *г* хлоргидрата, и 1,1 *мл* формалина нагревают 20 мин. при 100° с перемешиванием, экстрагируют C_6H_6, получают маслообразное шиффово основание, к которому добавляют 2 *мл* 19%-ной HCl и оставляют р-р на 12 час., кристаллизуется хлоргидрат 1,4,5,6,13,14-гексагидро-8,9-метилендиоксифенантридина (**VI**). выход 59%, т. пл. 280—282° (разл., из CH_3OH-этанол), $\lambda_{макс}$ (в воде) 234 *мμ* (lg ε 3,55), 292 *мμ* (lg ε 3,65). Из 0,489 *г* **VI** получен **I**, выход 62%, т. пл. 240—243° (разл.; из CH_3OH-эф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 238 *мμ* (lg ε 3,53), 292 *мμ* (lg ε 3,66). Т. К.

3898. Получение спиртов, а также алкилхлоридов основного характера, содержащих 1-гекса-, 1-гепта- или 1-октаметилениминные радикалы. **Блик, Доренбос** (The preparation of basic alcohols and basic alkyl chlorides which contain a 1-hexa-, 1-hepta- or 1-octamethylenimino radical. Blicke F. F., Doorenbos N. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2317—2322 (англ).

Восстановлением ε-капролактама (**I**), 2-метил-7-кетогексаметиленимина (**II**), 4-метил-2-кетогексаметиленимина (**III**), 2-кетогептаметиленимина (**IV**) и 2-кетооктаметиленимина (**V**) посредством $LiAlH_4$ получены гексаметиленимин (**VI**), 2-метилгексаметиленимин (**VII**), 4-метилгексаметиленимин (**VIII**), гептаметиленимин (**IX**) и октаметиленимин (**X**). Взаимодействием **VI**—**X** с этилен-(**XI**), триметилен- или пропиленбромгидрином или конденсацией **VI**—**X** с этиловым эфиром α-бромпропионовой к-ты (**XII**) с последующим восстановлением

образующихся этиловых эфиров α-(1'-полиметиленимино)-пропионовой к-ты посредством $LiAlH_4$ приготовлен ряд спиртов основного характера, из которых действием $SOCl_2$ получены соответствующие хлориды. Полученные в-ва могут быть использованы как промежуточные продукты для синтеза местных анестетиков, спазмолитич., антигистаминных и противомалярийных препаратов и т. п. При кипячении р-ров 2-(1'-гептаметиленимино)-этилхлорида (**XIII**), 2-(1'-октаметиленимино)-этилхлорида (**XIV**) или 2-(2'-метил-1-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XV**) в изопропаноле образуются соответственно N,N,N' N'-дигептаметиленпиперазинийдихлорид (**XVI**), N,N,N',N'-диоктаметиленпиперазинийдихлорид (**XVII**) и N,N,N',N'-ди-(1-метилгексаметилен)-пиперазинийдихлорид (**XVIII**). При нагревании выше т-ры плавления пикрата 2-метил-2-(1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XIX**), пикрата 2-метил-2-(2'-метил-1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XX**), хлоргидратов 2-метил-2-(4'-метил-1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XXI**), 2-метил-2-(1'-гептаметиленимино)-этилхлорида (**XXII**) и 2-метил-2-(1'-октаметиленимино)-этилхлорида (**XXIII**) проходит изомеризация типа $CH_3CH(R)CH_2Cl \rightarrow CH_3CH(Cl)CH_2R$ и образуются соответственно пикраты 1-метил-2-(1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XXIV**), 1-метил-2-(2'-метил-1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XXV**), хлоргидраты 1-метил-2-(4'-метил-1'-гексаметиленимино)-этилхлорида (**XXVI**), 1-метил-2-(1'-гептаметиленимино)-этилхлорида (**XXVII**) и 1-метил-2-(1'-октаметиленимино)-этилхлорида (**XXVIII**). 240 *г* **I** восстанавливают посредством 100 *г* $LiAlH_4$ в 2 *л* эфира по методу экстракции за 30 час., добавляют по каплям 100 *мл* воду при 0°, разгонкой эфирного слоя выделяют **VI**, выход 81%, т. кип. 136—137°, n_D^{20} 1,4658. К 0,5 моля 2-метилциклогексанона в 250 *мл* конц. HCl быстро добавляют 0,77 моля NaN_3 (охлаждение льдом), перемешивают 4 часа, подщелачивают Na_2CO_3, добавляют воду, извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют **II**, выход 71%, т. кип. 153—158°/20 *мм*, т. пл. 91—92°; аналогично из циклогептанона получают **IV**, выход 87%, т. кип. 147—150°/10 *мм*; из циклооктанона — **V**, выход 88%, т. пл. 69—71°. **IV** получен также добавлением оксима циклогептанона к конц. H_2SO_4 при 100—105°. 1,2 моля **II** в 2 *л* эфира восстанавливают посредством 1,8 моля $LiAlH_4$ в 1 *л* эфира, получают **VII**, выход 88%, т. кип. 148—150°/747 *мм*, n_D^{20} 1,4588, хлоргидрат, т. пл. 202—203° (из изопропанола-эф.). Аналогично получены **VIII** (без выделения промежуточного **III**), т. кип. 153—156°/748 *мм*; **IX**, выход 79%' т. кип. 57—60°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4721, хлоргидрат, т. пл. 176—177° (из ацетона), N-формил-**IX** (к **IX** в $CHCl_3$, при охлаждении льдом, добавляют хлораль, затем кипятят 2 часа) выход 94%, т. кип. 120—123°/11 *мм*; хлоргидрат N-метилгептаметиленимина (восстановлением N-формильного производного **IX** посредством $LiAlH_4$), выход 91%, т. пл. 163—164° (из метилэтилкетона); **X**, выход 86%, т. кип. 71—74°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4771, пикрат, т. пл. 150—151° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 163—164° (из ацетона). К охлажд. льдом р-ру 5 *г* **VI** в 200 *мл* абс. эфира добавляют 5 *мл* CS_2, получают гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония, выход 91%, т. пл. 141—142°; аналогично получены гептаметилендитиокарбамат гептаметиленаммония, выход 75%, т. пл. 134—135° и октаметилендитиокарбамат октаметиленаммония, выход 50%, т. пл. 118—119°. 7,5 *г* **IX**, 6 *г* ацетофенона, 2,3 *г* параформальдегида и 3 капли конц HCl в 15 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, добавляют 1,5 *г* параформальдегида, кипятят 2 часа, добавляют кипящий ацетон, охлаждают, получают хлоргидрат фенил-β-(1-гептаметиленимино)-этилкетона, выход 56%, т. пл. 150—151° (из сп.-ацетона); аналогично получен хлоргидрат фенил-β-(1-октаметиленимино)-этилкетона, выход 47%, т. пл. 145—146°. К 0,25 моля **IX** по каплям прибавляют 0,12 моля **XI**, нагревают 14 час. при ~100°, охлаждают на льду, добавляют р-р 6 *г* NaOH в 60 *мл* воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 2-(1'-гептаметиленимино)-этанол, выход 87%, т. кип. 109—112°/14 *мм* n_D^{20} 1,4829, хлоргидрат, т. пл. 76—77° (из сп.-эф.). Аналогично получены RCH_2CH_2OH (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. в°С, n_D^{20}): 2-метил-1-гексаметиленимино-, 67, 94—97/7, 1,4790, иодметилат, 213—215 (из диизопропилкетона); 1-октаметиленимино-, 72, 112—116/9, 1,4860, хлоргидрат 83—84 (из метилэтилкетона); $RCH_2CH_2CH_2OH$: 1-гексаметиленимино- (**XXV**), 89, 112—114/9, 1,4825, хлоргидрат, 153—154 (из изопропанола-эф.); 2-метил-1-гексаметиленимино-, 74, 119—122/7, 1,4809; хлоргидрат, 114—115; 4-метил-1-гексаметиленимино-, 66, 123—127/12, 1,4780, хлоргидрат, 115—116; 1-гептаметиленимино-, 79; 121—124/9, 1,4847, хлоргидрат, 102—103 (из ацетона-эф.); 1-октаметиленимино-, 58, 144—148/15, 1,4880, пикрат, 88—89; $RCH_2CH(CH_3)OH$; 1-гексаметиленимино-, 63, 97—100/11, 1,4680, хлоргидрат, 131—132 (из изопропанола-эф.); 2-метил-1-гексаметиленимино-, 59, 96—98/7, 1,4670, иодметилат, 180—181 (из метилэтилкетона); 4-метил-1-гексаметиленимино-, 71, 101—104/12, 1,4643, хлоргидрат, 105—106 (из изопропанола-эф.), 1-гептаметиленимино-, 84, 109—112/11, 1,4743, хлоргидрат, 110—111 (из сп.-эф.); 1-октаметиленимино-, 47, 127—129/15, 1,4800, пикрат, 137—138 (из метилэтилкетона-эф.). **XXV** получен также нагреванием смеси аллилата Na (0,17 моля аллилового спирта и 0,061 моля Na) с 0,061 моля **VI** в течение 90 час. при ~100°, полученную смесь подкисляют 20%-ной HCl, промывают эфиром, подщелачивают 20%-ным NaOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **XXV**, выход 58%. К 0,8 моля **VI** добавляют по каплям 0,4 моля **XII**, нагревают 12 час. при 100°, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют этиловый эфир α-(1-гексаметиленимино)-пропионовой к-ты (**XXIX**), выход 92%, т. кип. 118—120°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4584, хлоргидрат, т. пл. 137—138° (из изопропанола-эф.); аналогично получены $CH_3CH(R)COOC_2H_5$ (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, соль, т. пл. в °С): 2-метил-1-гексаметиленимино-, 78, 111—113/7, 1,4591, хлоргидрат, 127—128 (из изопропанола-эф.); 4-метил-1-гексаметиленимино-, 68, 117—119/10, 1,4574, бромгидрат, 104—105 (из метилэтилкетона); 1-гептаметиленимино-, 89, 116—118/10, 1,4630; хлоргидрат, 118—119 (из изопропанола-эф.); 1-октаметиленимино-, 80, 125—128/10, 1,4682, хлоргидрат, 102—103 (из метилэтилкетона). 0,095 моля **XXIX** в 70 *мл* эфира добавляют по каплям к охлажд. льдом р-ру 0,13 моля $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира, кипятят 12 час., разлагают водой, разгонкой выделяют 2-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этанол, выход 97%, т. кип. 110—112°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4748, хлоргидрат, т. пл. 111—112° (из изопропанола-эф.); аналогично получены $RCH(CH_3)CH_2OH$ (приведены R, выход в %, т. кип. в°С/*мм*,n_D^{20}, соль, т. пл. в °С): 2-метил-1-гексаметиленимино-, 94, 113—116/11, 1,4745, хлоргидрат, 121—122 (из диизопропилкетона); 4-метил-1-гексаметиленимино-, 86, 111—113/11, 1,4705, иодметилат, 77—78 (из метилэтилкетона); 1-гептаметиленимино-, 70, 109—112/10, 1,4800, хлоргидрат, 78—79 (из сп.-эф.); 1-октаметиленимино-, 92, 134—138/16, 1,4851, 110—111 (из метилэтилкетона-эф.). К 0,034 моля 2-(1-гексаметилен-

имино)-этанола в 25 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям 0,037 моля n-$O_2NC_6H_4COCl$, перемешивают 2 часа, получают хлоргидрат 2-(1-гексаметиленимино)-этилового эфира *n*-нитробензойной к-ты (**XXX**), выход 92%, т. пл. 176—177° (из изопропанола); аналогично получены n-$O_2NC_6H_4COOR \cdot HCl$ (приведены R, выход в %, т. пл. в °C (из изопропанола)): 2-(1-гептаметиленимино)-этил-, 96, 163—164; 2-(1-октаметиленимино)-этил-, 92, 182—183 (из ацетона); 3-(1-гексаметиленимино)-пропил-, 96, 192—193; 1-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этил-, 92, 157—158; 2-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этил-, 96, 174—175 (из сп.); 2-метил-2-(1-гептаметиленимино)-этил-, 85, 165—166. 0,026 моля **XXX** в 100 *мл* абс. спирта гидрируют в присутствии 0,15 *г* PtO_2 (начальное давл. 3,5 *ат*), получают хлоргидрат 2-(1-гексаметиленимино)-этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты, выход 96%, т. пл. 207—208° (из CH_3OH); аналогично получены n-$H_2NC_6H_4COOR \cdot HCl$ (приведены R, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH)): 2-(1-гептаметиленимино)-этил-, 95, 193—194 (из сп.); 2-(1-октаметиленимино)-этил, 96, 182—183; 3-(1-гексаметиленимино)-пропил-, 88, 262—263; 2-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этил, 96, 192—193; 2-метил-2-(1-гептаметиленимино)-этил-, 94, 190—191 (из сп.). 0,02 моля 3-(1-гептаметиленимино)-пропанола в 50 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям к 0,022 моля $SOCl_2$ в 70 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, р-ритель удаляют, остаток растворяют в CH_3OH, обесцвечивают (норит), к горячему фильтрату добавляют эфир до помутнения, получают хлоргидрат 3-(1-гептаметиленимино)-пропилхлорида, выход 79%, т. пл. 208—209° (из изопропанола-эф.); аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C): пикрат **XV**, 80, 127—128 (из метилэтилкетона-гептана); хлоргидрат **XIII**, 92, 193—194 (из изопропанола-эф.); хлоргидрат **XIV**, 90, 205—207 (из ацетона); хлоргидраты $RCH_2CH_2CH_2Cl$ (R, выход в%, т. пл. в °C): 2-метил-1-гексаметиленимино-, 89, 113—114 (из CH_3OH-эф.); 4-метил-1-гексаметиленимино-, 79, 158—159 (из изопропанола-эф.); 1-гептаметиленимино-, 80, 164—165 (из CH_3OH-эф.); 1-октаметиленимино, 67, 147—148 (из CH_3OH-эф.); хлоргидрат 1-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этилхлорида, 74, 198—199 (из изопропанола-эф.); **XXIV**, —, 127—128 (из метилэтилкетона-гептана); **XXV**, 88, 102—103 (из метилэтилкетона-гептана); **XXVI**, 75, 176—177 (из изопропанола-эф.); **XXVII**, 85, 158—159 (из изопропанола-эф.); **XXVIII**, 62, 127—128 (изизопропанола-эф.); хлоргидрат, 1-метил-2-(1-гексаметиленимино)-этилхлорида, 88, 198—199 (из изопропанола-эф.); **XIX**, —, 117—118 (из метилэтилкетона-гептана); **XX**, 57, 89—90 (из метилэтилкетона-гептана); **XXI**, 74, 158—159 (из CH_3OH-эф.): **XXII**, 67, 132—133 (из CH_3OH-эф.); **XXIII**, 65, 115—117 (из CH_3OH-эф.). Р-р **XIII** (из 1 *г* хлоргидрата в 25 *мл* изопропанола) кипятят 26 час., получают **XVI**, выход 41%, т. пл. 285—286° (разл.); аналогично получены **XVII**, выход 20%, т. пл. 275—276° (разл.) и **XVIII**, выход 49%, т. пл. 276—277° (разл.). Л. Я.

3899. **Гидразин. Часть VIII. Некоторые соли 3,5,5-триметил Δ^2-пиразолина и иона 3,5,5-триметил-1-изопропилиден- Δ^2-пиразолиния. Пью, Винсент** (Hydrazine. Part VIII. Some salts of 3,5,5-trimethyl-Δ^2-pyrazoline and of 3 : 5 : 5 - trimethyl-1-isopropylidene-Δ^2-pyrazolinium ion. Pugh W. Vincent H. C. G.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2423—2428 (англ.)

Получены и охарактеризованы новые соли 3,5,5-триметилпиразолина (**I**) (хлор-, бром- и иод-станнаты, -платинаты, -антимониты и -висмутиты) и показано, что соли **I** конденсируются с ацетоном (**II**) в кислой среде, образуя соли иона 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния (**III**). По мнению авторов, конденсация протекает по месту положительно заряженного атома азота. Из этих солей легко удаляется гидролизом в водной среде 1 моль **II** на 1Э соли, но при нагревании до 110° в вакууме **II** не удаляется. ИК-спектр хлорстанната **III** не содержит полосы, характерной для карбонильной группы **II**. На основании этих наблюдений и по аналогии с гидразином (**IV**), который образует ион кетазиния (см. часть VII, РЖХим, 1955, 45698) авторы считают, что **I** реагирует со **II** в кислых р-рах с образованием **III**, соли которого образуются при кристаллизации из водн. **II** или смеси CH_3OH. Эти соли теряют **II** при длительном действии к-т или при выпаривании с к-той и дают соли **I**. Если кислотный ион устойчив (хлор- и бромплатинаты), то соли дают прозрачный р-р в воде, но соли, содержащие свинец, сурьму и висмут, разлагаются при разбавлении водой, давая нерастворимые гидраты окисей или основные галогениды. Они нерастворимы в петролейном эфире, C_6H_6, CCl_4, $CHCl_3$ и эфире, но легко растворяются в спирте и в водном **II**. Общим методом получения солей, содержащих **III**, является кристаллизация из водно-ацетоновых р-ров смеси галогенида металла и хлористого 3,5,5-триметилпиразолиния (**V**). Готовят конц. р-ры смеси солей в соответствующей к-те и затем выливают в 4—5-кратный объем **II**. В результате медленного выпаривания при ~20° в частично закрытых сосудах получают хорошие кристаллы. Кипячением 100 *мл* сухого **II** с 50 *г* дихлоргидрата получают 30 *г* **V**, т. пл. 175—176°. Соответствующий бромид и иодид получают повторным выпариванием хлорида с HBr- или HJ-кислотой. Из 50 *мл* **II**, 0,042 моля $SnCl_4$ (**VI**) и 0,086 моля (**IV**) получают гексахлорстаннат *бис*- (3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния), выход 16 *г*, т. пл. 217—219° (разл.; из **II**). Эту же соль получают прибавлением **II** к р-ру 0,3 *мл* **VI** и 0,7 *г* **V** в 10 *мл* спирта, содержащего HCl, т. пл. 221° (разл.; из CH_3OH-**II**). Кристаллизацией смеси 1 моля **VI** и 2 молей **V** получают гексахлорстаннат *бис*-(3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 198° (разл.). 2 *г* олова растворяют в избытке Br_2, избыток брома удаляют, прибавляют 30 *мл* **II**, 1 *мл* 48%-ной HBr (к-ты) и 0,033 моля монобромгидрата **IV** и кипятят 10 час. Неочищ. продукт (13 *г*) повторно кипятят с **II**, получают 10 *г* гексабромстанната *бис*-(3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния) (**VII**), т. пл. 216—218° (разл.). Кипячением с избытком спирта превращают **VII** в гексабромстаннат *бис*-(3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 193°. Эту же соль получают действием эфира на р-р $SnBr_4$ и бромистого 3,5,5-триметилпиразолиния в спирте. Гексахлорплатинат *бис*-(3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния) синтезируют из гексагидрата платинохлористоводородной к-ты (**VIII**), **V** и **II** (10 *мл*), т. пл. 185° (разл.). Многократным выпариванием **VIII** и **V** с HBr (к-той) и действием **II** на полученный сироп получают гексабромплатинат *бис*-(3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния), т. пл. 219° (разл.). Тетрахлорантимонит 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния получают общим методом, кристаллизуют из **II**, подкисленного HCl (к-той) и сушат до постоянного веса при 78°/20 *мм*, т. пл. 84—85°. Гидраттетрахлорантимонит-3,5,5-триметилпиразолиния получают кристаллизацией р-ра 3 *г* Sb_2O_3 и 3 *г* **V** в 15 *мл* 6 н. горячей HCl, т. пл. 55—56°; при 100° теряет воду. Общим методом из Sb_2O_3, **V**, HBr (к-ты) и **II** синтезируют тетрабромантимонит 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния, после удаления кристаллизационного **II** нагреванием при 78°/20 *мм*, т. пл. 94—95°. Тетраантимонит 3,5,5-триметилпиразолиния получают кристаллизацией р-ра Sb_2O_3 и **V** в HBr (к-те), т. пл. 66—67°. Тетраиодантимонит 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния кристаллизуется из р-ра 1 *г* SbJ_3, 0,3 *г* KJ, 0,5 *мл* HJ (к-ты), 0,3 *г* **V** в 10 *мл* **II**, т. пл. 159° (из водн. **II**). Тетрахлорвисмутит 3,5,5-триметил-1-изо- пропилиден

пиразолиния получают общим методом, т. пл. 156°. Тетрахлорвисмутит 3,5,5-триметилпиразолиния получают медленным выпариванием над H_2SO_4 р-ра 5,2 *г* $BiOCl$ и 3 *г* V в 8 *мл* конц. HCl (к-ты). Тетрабромвисмутит 3,5,5-триметилпиразолиния получают кристаллизацией из р-ра $BiBr_3$ и V в HBr (к-те), после высушивания при 105°, т. пл. 170—171°. Тетрабромвисмутит 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния получают кристаллизацией смеси 2 *молей* $BiBr_3$ и 1 *моля* V или его бромистого аналога, после нагревания при 78°/20 *мм*, т. пл. 149°. Тетраиодвисмутит 3,5,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния кристаллизуется из р-ра эквимолярных кол-в BiJ_3 и V в водн. II, содержащем HJ (к-ту) и KJ, т. пл. 186—188°. При избытке BiJ_3 получают в-во, не содержащее кристаллизационного II, т. пл. 171—172°. Дана оптическая характеристика полученных кристаллич. в-в. Е. К.

3900. Гидразин. Часть IX. Продукты конденсации альдегидов и кетонов с солями некоторых замещенных Δ^2-пиразолинов и гидразинов. Ламчен, Пью, Стивен (Hydrazine. Part IX. Condensation products of aldehydes and ketones with salts of some substituted Δ^2-pyrazolines and hydrazines. Lamchen M., Pugh W., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2429—2434 (англ.)

Взаимодействием гексахлорстанната *бис*-(3,5,5-триметилпиразолиния) (I), гексахлорстанната *бис*-(5-метилпиразолиния) (II), гексахлорстанната *бис*-(4,5-диметилпиразолиния (III) и других хлорстаннатов и хлорплатинатов с альдегидами и кетонами получены продукты конденсации, по хим. свойствам и структуре сходные с солями 3,3,5-триметил-1-изопропилиденпиразолиния, описанными ранее (см. часть VIII, реф. 3899). Полученные соли устойчивы при нагревании в вакууме, но выделяют альдегид в водн. или щел. р-ре. N-Замещенные пиразолины в аналогичных условиях не образуют продуктов конденсации. Метилгидразин в присутствии ацетона (IV) и к-т дает соли N-метилдиметилкетазиния. Авторы считают, что конденсация в указанных выше случаях протекает с участием вторичной аминогруппы. Предположение о том, что новые катионы содержат систему $:\underset{\ddot{C}}{N}\;\overset{+}{N}_{(1)}\cdot C$, подтверждается получением солей изопропилиденовых или циннамилиденовых производных вторичных аминов (пиперидина, дифениламина и метиламина), содержащих положительно заряженный атом азота, связанный с тремя атомами C, один из которых участвует в образовании двойной связи. Взаимодействие карбонильных соединений с солями пиразолиния рассматривается как р-ция кислотно-каталитич. типа, включающая взаимодействие иона карбония с молекулой свободного основания. Возможный механизм этой р-ции таков:

$$\underset{|}{\ddot{N}H}-\underset{\|}{N}+\,>\overset{+}{C}OH\rightarrow\,>C(OH)\,\underset{|}{\overset{+}{N}H}-\underset{\|}{N}\xrightarrow{-H_2O}\,>C=\underset{|}{\overset{+}{N}}-\underset{\|}{N}$$

В процессах алкилирования и бензоилирования свободные пиразолиновые основания ведут себя как вторичные амины и если $N_{(1)}$ является незамещенным, то он реагирует с альдегидами в нейтр. или щел. среде, образуя продукты, в которые остатки основания и альдегида входят в отношении 2 : 1. Р-ция третичных аминов с альдегидами протекает при длительном нагревании при высокой т-ре, причем в конденсации принимают участие 4-метиленовая группа, а не N. Фенилгидразин с к-тами и IV дает соли фенилгидразония, изомеризующихся при длительном кипячении в соли 3,5,5-триметил-1-фенилпиразолина. Взаимодействие I с карбонильными соединениями: 30%-ный р-р I в спирте обрабатывают избытком альдегида или кетона, выдерживают несколько дней при 0°, затем отфильтровывают кристаллы, промывают спиртом, сухим эфиром и сушат при 100° в вакууме. Продукты конденсации легко гидролизуются в воде и дают с холодным р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl р-цию, характерную для альдегидов и кетонов. При взаимодействии I с CH_3CHO (V) образуется гексахлорстаннат *бис*-(1-этилиден-3,5,5-триметилпиразолиния) с хорошим выходом, т. пл. 160—161° (разл.); с CH_3CH_2CHO образуется гексахлорстаннат *бис*-(1-пропилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 220—221° (разл.), с масляным альдегидом (VI) — гексахлорстаннат *бис*-(1-бутилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 190—195° (разл.); с изовалериановым альдегидом — гексахлорстаннат *бис*-(1-бутилиден-3′-метил-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 214° (разл.); при хранении на воздухе теряет альдегид; с кротоновым альдегидом (VII) — гексахлорстаннат *бис*-(1-бут-2′-енилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 188° (разл.); с тиглиновым альдегидом (VIII) — гексахлорстаннат *бис*-[1-(2-метилбут-2-енилиден) - 3,5,5-триметилпиразолиния], т. пл. 176° (разл.); с бензальдегидом (IX) — гексахлорстаннат *бис*-(1-бензилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 225° (разл.); с коричным альдегидом (X) — гексахлорстаннат *бис*-(1-циннамилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 238° (разл.); с ацетоном (XI) — продукт, идентичный с описанным ранее (см. реф. 3899). Подобные же результаты получают с глиоксалем, *м*- и *n*-бензальдегидом, ванилином, ацетилацетоном, терефталевым альдегидом и фурфуролом. Смесь 4.4 *мл* 5-метилпиразолина, т. кип. 91°/97 *мм*, полученного из VII и гидрата гидразина и р-ра 8,5 *г* $SnCl_4\cdot 5H_2O$ в 5 *мл* конц. HCl (к-ты), обрабатывают альдегидом или кетоном; осадок промывают и сушат. В результате взаимодействия с IV образуется гексахлорстаннат *бис*-(5-метил-1-изопропилиденпиразолиния), т. пл. 196°; с этилметилкетоном (XII) образуется гексахлорстаннат *бис*-(5-метил-1-*втор*-бутилиденпиразолиния), т. пл. 155—157°; с VII — гексахлорстаннат *бис*-(5-метил-1-бут-2′-енилиденпиразолиния), т. пл. 128—130° (разл.); с IX — гексахлорстаннат *бис*-(5-метил-1-бензилиденпиразолиния), т. пл. 203° (разл.); с X — гексахлорстаннат *бис*-(5-метил-1-циннамилиденпиразолиния), т. пл. 210° (разл.); при р-ции с V и VI твердых продуктов не образуется. Смесь 1 *г* гидразина (95%) и 2,2 *г* VIII в 10 *мл* безводн. CH_3OH кипятят 2 часа, прибавляют к р-ру 4,4 *г* $SnCl_4\cdot 5H_2O$ в разбавленной HCl и обрабатывают альдегидом или кетоном, продукт р-ции промывают и сушат. В результате взаимодействия с IV образуется гексахлорстаннат *бис*-(4,5-диметил-1-изопропилиденпиразолиния), т. пл. 210—211°; с XII — гексахлорстаннат *бис*-(4,5-диметил-1-*втор*-бутилденпиразолиния), т. пл. 198—199°; с IX — гексахлорстаннат *бис*-(4,5-диметил-1-бензилиденпиразолиния), т. пл. 185° (разл.); с X — гексахлорстаннат *бис*-(4,5-диметил-1-циннамилиденпиразолиния), т. пл. 193° (разл.). Иодистый 1,3,5,5-тетраметилпиразолиний действием р-ра NaOH переводят в основание, которое превращают в хлористый 1,3,5,5-тетраметилпиразолиний; последний обрабатывают $SnCl_4$ в IV и получают гексахлорстаннат *бис*-(1,3,5,5-тетраметилпиразолиния), т. пл. 196° (из IV-эф.). Гексахлорстаннат *бис*-(1,5-диметилпиразолиния получают действием $SnCl_4$ на 1,5-диметилпиразолин в безводн. спирте при избытке HCl, т. пл. 207° (разл.). Взаимодействием 5-метилпиразолина с CH_3J получают иодметилат 1,5-диметилпиразолина (XIII), т. пл. 171—172° (из сп.). Обработкой спиртом AgCl и $SnCl_4$ превращают XIII в гексахлорстаннат *бис*-(1,1 (?),5-триметилпиразолиния), т. пл. 228—230°. Из хлористого 3,5,5-триметилпиразолиния и X получают хлористый 1-циннамилиден-3,5,5-триметилпиразолиний, т. пл. 162° (разл.); обработкой последнего $SnCl_4$ в спирте получают гексахлорстаннат *бис*-(1-циннамилиден-3,5,5-триметилпиразолиния), т. пл. 238°. Гексахлорстаннат *бис*-(N-метилдиметилкетазиния) получают из солянокислого метилгид-

разина и безводн. $SnCl_4$ в **IV**, т. пл. 200—203° (разл.). Гексахлорстаннат *бис*-(ацетонфенилгидразония) получают из водн. р-ра, содержащего смесь $SnCl_4$ и солянокислого фенилгидразина (**XIV**) (молярное отношение 1:2) и **IV** при 0°, т. пл. 155° (разл.) (из **IV**-HCl (к-ты)). Гексабромстаннат *бис*-(ацетонфенилгидразония) получают из $SnBr_4$ и бромгидрата фенилгидразина в смеси **IV** и HBr (к-ты), т. пл. 158° (разл.). Гексахлорплатинат *бис*-(ацетонфенилгидразония) получают из **XIV**, **IV**, воды и H_2PtCl_6, т. пл. 152° (разл.). Гексахлорстаннат *бис*-(3,5,5-триметил-1-фенилпиразолиния) (**XV**) синтезируют из $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, **XIV**, **IV** и конц. HCl (к-ты), т. пл. 230—231° (разл.); (из **IV**-разб. HCl). **XV** обработкой H_2PtCl_6 в водн. **IV** превращают в гексахлорплатинат *бис*-(3,5,5-триметил-1-фенилпиразолиния), т. пл. 180° (разл.). Продукт р-ции гидразина и форона обрабатывают безводн. **IV**, $SnCl_3$ и HCl в CH_3OH и получают гексахлорстаннат *бис*-(3-изобутенил-5,5-диметил-1-изопропилиденпиразолиния), т. пл. 189—191° (разл.). Е. К.

3901. Иодирование пиразола. Хюттель, Шефер, Иохум (Die Jodierung der Pyrazole. Hüttel Rudolf, Schäfer Otto, Jochum Peter), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 3, 200—207 (нем.)

Действием р-ра J_2 и KJ в присутствии CH_3COONa на пиразол (**I**) и 3-метилпиразол (**II**) получены соответственно 4-иод-(**III**) и 3-метил-4-иодпиразол (**IV**). Иодирование **I** в присутствии $AgNO_3$ и HNO_3 приводит к образованию N,3,4-трииодпиразола (**V**), который обработкой H_2SO_3, или Hg переведен в 3,4-дииодпиразол (**VI**). Иодированием **VI** получен 3,4,5-трииодпиразол (**VII**). Метилирование атома N в **I** облегчает иодирование. Из 1-метилпиразола (**VIII**) получен 1-метил-4-иодпиразол (**IX**) и продукт присоединения молекулы моноиодпиразола к молекуле дииодпиразола (**X**). 4-метилпиразол (**XI**) дает при иодировании 3-иод-4-метилпиразол (**XII**), а 3,4-диметилпиразол (**XIII**) — N-иод-3,4-диметилпиразол (**XIV**). **XIV** может быть превращен в 3,4-диметил-5-иодпиразол (**XV**), а иодированием **XV** и 3,4,5-триметилпиразола (**XVI**) получены соответственно N,5-дииод-3,4-диметилпиразол (**XVII**) и N-иод-3,4,5-триметилпиразол (**XVIII**). К кипящему р-ру 0,34 *г* **I** и 0,9 *г* CH_3COONa в 4 *мл* воды прибавляют по каплям р-р 5 *г* KJ и 2,5 *г* J_2 в 5 *мл* воды, кипятят 30 мин., по охлаждении добавляют щелочи, экстрагируют эфиром и получают **III**, выход 98%, т. пл. 108,5° (из бзл.). Аналогично из **II** получают **IV**, т пл. 110,5° (из бзн.). Нагревают при 100° 0,68 *г* **I**, 150 *мл* HNO_3 и 1,7 *г* $AgNO_3$, добавляют 2,8 *г* J_2, а затем — 3 раза по 1,7 *г* $AgNO_3$ и 2,8 *г* J_2, к горячему р-ру добавляют 20 *мл* конц. HCl и отделяют AgJ. Из маточного р-ра выделяют **V**, выход 54%, т. пл. 122° (разл.). **V** встряхивают до обесцвечивания с H_2SO_3, экстрагируют эфиром и получают **VI**, т. пл. 162—163° (из бзл.). Подобно **V** из 0,8 *г* **VI** получают **VII**, выход 63%, т. пл. 221° (из сп.-бзл.). К р-ру 0,82 *г* **VIII** и 5,6 *г* CH_3COONa в 10 *мл* воды добавляют р-р 10,2 *г* J_2 и 10 *г* KJ в 20 *мл* воды, кипятят 30 мин., по охлаждении добавляют щелочи, р-р сливают, а оставшееся масло обрабатывают H_2SO_3; продукт кипятят с C_6H_6 и получают **X**, т. пл. 137° (из сп.), а из бензольного р-ра — **IX**, т. пл. 64—65°. К р-ру 0,9 *г* **XI** в 40 *мл* CCl_4 добавляют 2,57 *г* J_2, кипятят 2,5 часа, по охлаждении встряхивают с разб. р-ром NaOH и получают **XII**, выход 48%, т. пл. 159° (из CH_3OH). Кипячением 0,41 *г* **XI**, 0,9 *г* CH_3COONa в 8 *мл* воды и 1,27 *г* J_2 с 2 *г* KJ в 7 *мл* воды получают **XII** с выходом 35%, добавляют 0,96 *г* **XIII** к 2,54 *г* J_2 в 50 *мл* CCl_4, кипятят 3,5 часа, добавляют разб. р-р NaOH и получают **XIV**, выход 68%, т. пл. 175—180°. Из 0,48 *г* **XIII** и 1,27 *г* J_2 при ~20° получают **XIV** с выходом 80%. К р-ру 3,4 *г* **XIV** в разб. HCl прибавляют по каплям H_2SO_3, затем добавляют соды и выделяют **XV**, выход 1,3 *г*, т. пл. 140,5—141° (из водн. CH_3OH). Кипятят 2 часа суспензию 0,444 *г* **XIV** и 0,018 *г* **XIII** в 8 *мл* CCl_4, добавляют щелочи и получают **XV**, выход 63,5%. Подобно **XII** из 0,237 *г* **XV** и 0,3 *г* J_2 в 20 *мл* CCl_4 (кипячение 1 час) получают **XVII**, выход 55,2%, т. пл. 209,5° (разл.). Из **XVI**, аналогично **XIV** (в р-ре CCl_4) получают **XVIII**, выход 91%, т. пл. 174—176° (разл.); без р-рителя выход 93%. Р. Ж.

3902. Синтез некоторых производных антипирина. Сообщение 5. О синтезе туберкулостатических веществ. Клоза (Synthese einiger Antipyrinderivate. 5. Mitteilung über Synthese tuberkulostatischer Substanzen. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 5, 217—220 (нем.)

Синтезированы с целью испытания туберкулостатич. активности тиосемикарбазоны (ТСК) антипиринальдегида (**I**) и антипиринальацетофенона (**II**), продукты конденсации ω-хлорацетоантипирина-4 (**III**) с *о*-фенилендиамином (**IV**), гидразингидратом (**V**), **I** с **IV**, ТСК **I** (**VI**) с ω-бромацетофеноном (**VII**). Некоторые из них проявляют туберкулостатич. действие, сравнимое с действием ТСК *п*-ацетиламинобензальдегида. 48 *г* антипирина (**VIII**) встряхивают 10 мин. с 24 *г* ацетилхлорида, затем нагревают 3—4 часа на водяной бане так, чтобы масса не плавилась, летучие в-ва отгоняют в вакууме и получают 30—35 *г* 4-ацетилантипирина, т. пл. 156—158° (из сп. добавлением бзл.) Из 30 *г* **VIII** и 12 *г* хлорацетилхлорида (12 час., ~20°) получают 7—8 *г* **III**, т. пл. 170—171° (из лед. CH_3COOH добавлением воды). Получение **III** по описанному методу Кауфана и др. (Ber., 1942, **75**, 1220) идет неудовлетворительно. 2 *г* **I** (получение см. Bodendorf и др. Liebigs. Ann Chem., 1949, **563**, 6) кипятят 1 час. с 1,5 *г* тиосемикарбазида (**IX**) и 10 *мл* 30%-ной CH_3COOH и получают 1,3 *г* **VI**, т. пл. 223—225°. 0,8 *г* **VI** при конденсации с 1,4 *г* **VII** (в 20 *мл* абс. спирта, кипячение 1 час.) дают хлоргидрат тиазолового производного (**X**), т. пл. 195° (разл., из сп.+ эфир). Из 0,4 *г* **II** и 0,2 *г* **IX** (в 15 *мл* 30%-ной CH_3COOH, кипячение 20 мин.) получен ТСК **II**, т. пл. 245—247° (из лед. CH_3COOH + + вода). Из 1 *г* **III** и 0,5 *г* **IV** (кипячение 2—4 часа в 17 *мл* спирта, упаривание до 6—8 *мл*) получен 2-антипирилхиноксалин, т. пл. 194—196° (из сп.+ вода). Кипячением 10 мин. спирт. р-ра 1,5 *г* **I** и 1 *г* **IV**, затем 1 час с 10 *мл* нитробензола получен 2-антипирилбензимидазол, т. пл. 202—204° (из сп.). 0,8 *г* **III**, 1,6 *мл* **V** (95%-ного) (40 *мл* абс. спирта, 10 мин., 40—60°) дают гидразон **III** (т. пл. 211—213° из сп.), из которого получены далее продукты конденсации с альдегидами и кетонами: коричным (т. пл. 160—162°), ванилином (235°), салициловым (164—166°), ацетофеноном (104°), антипиринальдегидом (226°). Не удалась конденсация с ненасыщ. кетонами — бензальацетоном, фурфурилиденацетоном, дибензальацетоном. Не удалось получить ТСК **III** и 4-ацетилантипирина. Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 9451. В. П.

3903. Исследование в области таутомерных соединений. XVII. Взаимодействие диазосоединений с продуктами конденсации фенилметилпиразолона с кетонами. Порай-Кошиц А. Е., Динабург М. С., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 12, 2208—2212

В продолжение работы о способности соединений, содержащих подвижные Н-атомы в CH_3-группах, к р-ции сочетания с диазосоединениями (Порай-Кошиц А. Е., Избранные труды, 1949, 229) исследованы производные 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (**I**), содержащие остаток метилкетонов общей ф-лы $\overline{N{=}C(CH_3)C[{=}C(R){-}CH_3]CONC_6H_5}$ (**II**). Р-ция проходит через стадию

образования ониевой соли за счет иминного N-пиразолонового кольца и поэтому может быть осуществлена лишь в присутствии сильной минер. к-ты. В спектрах поглощения производных I общей ф-лы $\overline{N=C(CH_3)C}$-$\overline{[=C(R)CH_2N=NR']CON}C_6H_5$ (III), полученных сочетанием II с диазосоединениями общей ф-лы $R'N_2Cl$ (IV), обнаруживается значительное углубление цвета по сравнению с производными I, не содержащими остатка метилкетона, и наличие двух $\lambda_{макс}$, как у продуктов конденсации с альдегидами. Положение $\lambda_{макс}$ в видимой области спектра определяется характером R′; другой $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* остается постоянным для всех производных I и возникновение его обязано действию пиразолонового кольца. Диазотируют 0,93 *г* анилина (0,7 *г* $NaNO_2$, 2 *мл* конц. HCl, 3—4 *мл* воды, 0°) и приливают диазораствор к 2,14 *г* II (R=CH_3) в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 0,7 *мл* конц. HCl; через 1—1,5 часа отфильтровывают III (R = CH_3, R′-фенил), выход 56,6%, яркокрасные чешуйки, т. пл. 173—174° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получены из соответствующих II и IV следующие III (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 4-нитрофенил, 76, 234—236 (из лед. CH_3COOH); CH_3, 2,5-дихлорфенил, 51,4, 194 (из CH_3COOH); CH_3, 3-карбоксифенил, 62, 235—236 (из CH_3COOH); фенил, 2,5-дихлорфенил, 87, 185—186 (из сп.); фенил, 4-нитрофенил, 73, 235—236 (из лед. CH_3COOH); фенил, 2-нитро-4-хлорфенил, 47, 226—227 (из лед. CH_3COOH); фенил, фенил, 69,8, 118—120 (разл., из сп.); фенил, 2-карбоксифенил, 81,8, 214—215 (из лед. CH_3COOH); 3-нитрофенил, 4-нитрофенил, 51,5, 231—232 (из разб. пиридина). Приведены спектры поглощения в области 200—500 *мμ* : III (R, R′-фенил); III (R-CH_3, R′-фенил); 4-фенил-*азо*-1-фенил-3-метилпиразолона-5. Сообщение XVI см. РЖХим, 1955, 13849. Л. Е.

3904. Исследование в области таутомерных соединений. XVIII. Взаимодействие изопропилиден- и арилэтилиденфенилметилпиразолонов с нитрозодиметиланилином и азотистой кислотой. Порай-Кошиц А. Е., Динабург М. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 1, 151—156

В развитие предыдущих исследований изучалось взаимодействие алкилиденпиразолонов (Iа — Iв) с *п*-нитрозодиметиланилином (II) и с HNO_2. Р-ция I со II протекает очень активно и образуются азометины (IIIа — IIIв). При действии сильных к-т III гидролизуются в альдегиды, из которых изолирован только 4-(α-формилбензаль)-1-фенил-3-метилпиразолон-5 (IV). Из продуктов гидролиза IIIб и IIIв альдегиды в свободном виде не выделены, но получены соответствующие оксимы (V), фенилгидразоны (VI) и семикарбазоны. VI оказались идентичными с продуктами азосочетания, описанными ранее (РЖХим, 1955, 13849).

$$\underline{CH_3C=NN(C_6H_5)COC}=C(R)R'$$

Iа—в R=CH_3; **IIIа—в** R=CH=$NC_6H_4N(CH_3)_2$-*п*; **Vа—в** R=CH==NOH; **VIа—в** R=CH=$NNHC_6H_5$; везде R′=C_6H_5; **б** R′=CH_3; **в** R′=$C_6H_4NO_2$-*м*

При действии HNO_2 на I получены нитрозосоединения, оказавшиеся идентичными оксимам V, полученным из III или IV с NH_2OH. Iа с HNO_2 отщепляет кетон и переходит в изонитрозофенилметилпиразолон. Получены следующие III [указаны выход в % и т. пл. в °C (из водн. ацетона)]: IIIа, 68, 181, IIIб, 7, 184—185; IIIв, 90, 185. К 4,08 *г* IIIа в 40 *мл* ацетона приливают 2 *мл* HCl; при разбавлении водой выпадает IV, выход 1,77 *г*; семикарбазон, т. пл. 227—227,5°; оксим, т. пл. 208° (из CH_3OH). При взаимодействии III с фенилгидразином в CH_3COOH получают: IVа, выход 55%, т. пл. 118° (из сп.); VI, т. пл. 173—174° (из CH_3COOH); VIв, выход 61,2%, т. пл. 235—236° (из CH_3COOH). При действии $NaNO_2$ на кислые ацетоновые р-ры Iа и Iв получают оксимы альдегидов: Vа, выход 82%, т. пл. 208° (из CH_3OH); Vв, выход 84%, т. пл. 235—236° (из водн. пиридина). Vа получен также конденсацией фенилметилпиразолона с изонитрозоацетофеноном на холоду в CH_3OH. Vв получен также из IIIв и NH_2OH в CH_3COOH. Л. Э.

3905. Нитрозоациламины и диазоэфиры. IX. Синтез индазолов по Якобсону и строение диазоэфиров. Хейсген, Накатен (Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester IX. Die Jacobsonsche Indazolsynthese und die Konfiguration der Diazo-ester. Huisgen Rolf, Nakaten Herbert), Liebigs Ann. Chem., 1954, **586**, № 1/2, 84—109 (нем.)

Исследовано образование индазолов из нитрозоациламидов и строение образующихся при этом арилдиазоэфиров. Перегруппировка нитрозоациламидов в арилдиазоэфиры проходит с промежуточным образованием 4-членного кольца, вследствие чего получаемые, быстро разлагающиеся арилдиазоэфиры должны обладать *транс*-строением (Huisgen R., Krause L., Liebigs Ann. Chem., 1951, **574**, 157). Для подтверждения *транс*-строения диазоэфиров обычные р-ции азосочетания непригодны, так как проходят через стадию образования диазокатиона с возможной изомеризацией. Наоборот, азосочетание ковалентных диазоэфиров с CH_3-группой в орто-положении с образованием индазолов, идущее главным образом в неионизирующих р-рителях, механизм которого резко отличен от обычного азосочетания, может явиться доказательством *транс*-строения. Умеренное нагревание нитрозо-бенз-*о*-толуидида *о*-$CH_3C_6H_4N(NO)COC_6H_5$ (I) в C_6H_6 приводит к образованию индазола (II); при этом в качестве быстро разлагающегося промежуточного продукта получается *о*-толуол-*транс*-диазобензоат *о*-$CH_3C_6H_4$-N=$NOCOC_6H_5$ (III). Существование III доказано выполнением р-ции в присутствии нафтола-2, при котором образуется 1-(*о*-толуолазо)-нафтол-2, выход 94,5%, т. пл. 130°. В случае 2-нитрозоацетамидо-1-метилнафталина (IV) р-ция проходит через 1-метилнафталин-2-диазоацетат (V) с колич. образованием 4,5-бензиндазола (VI). Обе р-ции первого порядка: скорость 50%-ной изомеризации I → III составляет 30 мин. при 20°; скорость изомеризации IV → V в C_6H_6 при 40° измерена фотометрич, весовым и ацидиметрич. методами: k_1= 0,0149—0,0154 мин$^{-1}$. Ароматич. диазоэфиры без CH_3-группы в орто-положении в ароматич. р-рителях разлагаются по иному радикальному механизму с отщеплением N_2. Выходы II, получаемого пропусканием N_2O_3 в р-р бенз-*о*-толуидида в смеси лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ и последующей обработкой полученного I в C_6H_6, увеличены до 95%; существенным при превращении I → II является отсутствие воды во избежание перехода диазоэфира в ионизированную форму. Однако для препаративных целей лучше получать II по аналогичному способу из легкорастворимого ацет-*о*-толуидида с выходами 54—62%. Р-ция хлористого *о*-толуолдиазония (VII) со щел. ацетатами (в частности с $(CH_3)_4N$- или Ag-ацетатами) также приводит к получению диазоэфиров, способных к превращению во II; в этом случае при избытке ацетата в результате сочетания со II образуется 5—15% 3-(*о*-толуолазо)-индазола. Выходы II при превращении III в C_6H_6 составляют 95%, в тетрагидрофуране 96%, в пиридине 81%, в изопропиловом спирте 48%, в других р-рителях (указаны р-ритель и выход из III и из VII + ацетат (в %)): $CHCl_3$, 92,87; C_6H_6+ CH_3COOH (10 : 1), 78, 72; CH_3OH, 10, 9; C_2H_5OH, 9,11; *трет*-бутиловый спирт, 95,82; CH_3COOH, 0,0. Выходы II резко падают с увеличением ионизирующей способности р-рителя. Одинаковые выходы II из III и из VII + ацетат показывают, что в последнем случае первоначально образующийся *о*-толуол-

син-диазоацетат исключительно быстро превращается в *транс*-форму. Вследствие резко выраженного орто-влияния между 1 и 2 положениями нафталинового ядра IV легко образует VI с выходами 96—99% не только в C_6H_6, но и в C_2H_5OH, а равно при определении т-ры плавления или длительном хранении. 1-метилнафталиндиазоний-2 (VIII) обладает пониженной способностью к внутримолекулярному сочетанию с образованием VI и подвергается медленному сольволизу с потерей N_2, поэтому хлористый VIII (IX) при стоянии в течение 16—72 час. образует: а) в спиртовой HCl — 1-метил-2-этоксинафталин, выход 80,5%, т. пл. 46—48°; б) из 1,2 *г* 85%-ного IX в CH_3COOH + немного конц. HCl — 0,79 *г* 1-метил-2-ацетоксинафталина (X), т. пл. 64—66° (из петр. эф.); в) из 1.85 *г* 85%-ного IX в воде — 0,74 *г* 1-метилнафтола-2 (XI) и 0,18 *г* VI; г) в пиридине — VI, выход 91%. Добавление ацетата при р-ции IX в спирте приводит к образованию V, а затем VI, но так как превращение IX → V проходит через стадию *син*-диазоэфира активного в азосочетании, наблюдается значительное (до 49%) образование 3-(1'-метилнафталиназо-2')-4,5-бензиндазола, т. пл. 275—278°, и соответствующее снижение выходов VI. Превращение IV и IX + ацетат в среде CH_3COOH осложняется побочной р-цией образования X вследствие промежуточного образования уксуснокислого VIII и последующего его разложения; приведены кривые разложения IV в CH_3COOH при 40°. Заместители в бензольном ядре, повышающие электрофильный характер диазогруппы и кислотность орто-стоящей CH_3-группы, в частности нитрогруппа (Nölting E., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1904, **37**, 2556), способствуют внутримолекулярному сочетанию с образованием соответствующих индазолов. Диазогруппа в орто-положении к CH_3-группе является такой активирующей группой и по своей силе превосходит другие заместителя 2 го рода. Образование индазолового кольца наиболее гладко проходит в неионизирующих р-рителях, исключающих первичное отщепление протона и освобождение электронной пары углерода CH_3-группы. Известная аномалия орто-влияния у 2,3-производных нафталина сказывается на поведении 2-нитрозобензоиламино-3-метилнафталина (XII) в индазоловом синтезе: хотя изомеризация XII в соответствующий диазобензоат проходит нормально, образования 5,6-бензиндазола не наблюдается. Исходный 3-метилнафтиламин-2 (XIII) синтезирован из 2,3-оксинафтойной к-ты через метиловый эфир 2-метокси-3-нафтойной к-ты (XIV; XV — к-та), гидразид XV (XVI), 2-метоксинафтальдегид-3 (XVII), 2-метокси-3-метилнафталин (XVIII) и 3-метилнафтол-2 (XIX). 30 *г* *о*-толуидина в смеси 30 *мл* лед. CH_3COOH и 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ подвергают ацетилированию с саморазогреванием, охлаждают до 0° и сначала быстро, затем медленно в течение 5 час. пропускают N_2O_3, выливают на 300 *г* смеси льда и воды и оставляют стоять 2 часа при 0°, извлекают 200 *мл* C_6H_6 или толуола маслянистый I, промывают экстракт смесью воды и 10 *мл* CH_3OH и оставляют стоять 1 час при 0°, затем промывают 3 × 100 *мл* воды и сушат над $CaCl_2$. Экстракт разбавляют 400 *мл* C_6H_6 или толуола, нагревают 8 час. на водяной бане при 40—45°, быстро нагревают до кипения, охлаждают и промывают органич. слой 100 *мл* 2 н. HCl и 3 × 20 *мл* 5 н. HCl; насыщением NH_3 кислого экстракта и охлаждением 2 часа при 0° выделяют II и перегоняют при 170°/50 *мм*, выход 60%, т. пл. 146—147° (из бзл.). 60 *г* XI, 60 *мл* конц. водн. $(NH_4)_2SO_3$ и 80 *мл* 30%-ного водн. NH_3 нагревают под давлением 72 часа при 170°, извлекают $CHCl_3$, промывают р-ром NaOH для удаления XI и водой, и перегонкой при 169—170°/12 *мм* выделяют 1-метилнафтиламин-2 (XX), выход 82%; т. пл. производных XX в °C: формильное, 151—152 (из CH_3OH); ацетильное (XXI), 193 (из ацетона); пропионильное, 170—171 (из сп.); изобутирильное, 194—195; бензоильное, 226. 1 *г* XXI растворяют при нагревании в 9 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают до 0° при размешивании и при 0° пропускают 20 мин. N_2O_3; через 1 час выливанием на 10 *г* смеси льда с водой выделяют 0,95 *г* IV, т. пл. ~90—91°. Сочетанием 0,4 *г* IV с 0,4 *г* нафтола-2 в 6 *мл* CH_3OH в течение 10 час. при 40° получают 1-(1'-метилнафталин-*азо*-2')-нафтол-2, интенсивно-красные палочки с бронзовым блеском, т. пл. 212—215° (из бзл. или лед. CH_3COOH). При стоянии IV в течение 2—3 дней при 20° в C_6H_6, пиридине, C_2H_5OH, $CHCl_3$, CCl_4 или при нагревании получают VI. Стоянием 0,285 *г* 96,1%-ного IV в 10 *мл* сухого C_6H_6 (без тиофена) 48 час. при 20° получают VI, выход 98,2%, т. пл. 234—235° (из ацетона). 5 *г* хлоргидрата XX растворяют в 50 *мл* горячего абс. спирта, охлаждают и при 0° диазотируют прибавлением 0,5 *мл* спирт. HCl и 5 *мл* этилнитрита, через 0,5 часа IX осаждают прибавлением абс. эфира. 95 *г* XIV, 50 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 50 *мл* спирта кипятят 3 часа, по охлаждении получают XVI, выход 97%, т. пл. 122° и 136° (из сп.). К 70 *г* XVI в 400 *мл* сухого пиридина при охлаждении приливают 25 *г* бензолсульфохлорида, выливают на смесь льда и разб. HCl, получают бензолсульфонилгидразид XV (XXII), выход 92%, т. пл. 192° (из CH_3OH). 95 *г* XXII в 350 *мл* сухого этиленгликоля нагревают до 150° и прибавляют 140 *г* прокаленной и нагретой до 150° Na_2CO_3, через 4 мин. выливают в горячую воду и извлекают эфиром XVII, выход 40%, т. пл. 92° (из сп.). 18 *г* XVII и 31 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 1 час в 130 *мл* этиленгликоля, прибавляют 16,7 *г* KOH и отгоняют смесь воды, XVIII и небольшого кол-ва этиленгликоля, извлекают эфиром, удалением эфира выделяют 15,3 *г* XVIII, т. пл. 75—76° (из CH_3OH). 15 *г* XVIII, 30 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* дымящей HBr с добавлением небольшого кол-ва красного P кипятят 8 час., охлаждают, выливают в воду и извлекают эфиром, из эфирного р-ра извлекают разб. NaOH и выделяют подкислением HCl (к-той) 13 *г* XIX, т. пл. 158° (возгонка). 12 *г* XIX, 12 *мл* 40%-ного р-ра NH_4HSO_3 и 24 *мл* конц. NH_4OH нагревают 72 часа при 175°, выпавшие по охлаждении кристаллы извлекают эфиром, эфирный р-р промывают от XIX разб. NaOH, осаждают труднорастворимый хлоргидрат XIII, который затем переводят в XIII, выход 65%, т. пл. 135° (из бзл. + петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 185° (из сп.); бензоильное производное (XXIII), т. пл. 192° (из сп.), 1 *г* XXIII в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ обрабатывают N_2O_3 при 0° и получают смесь, содержащую 38% XII (идентифицирован сочетанием с нафтолом-2 с образованием 1-(3'-метилнафталиназо-2')-нафтола-2, т. пл. 192° (из бзл. + сп.)) и 4-нитро-3-бензоиламино-2-метилнафталин, т. пл. 216° (из бзл.). 0,87 *г* XXIII в 3 *мл* лед. CH_3COOH и 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят с 1,16 *г* сухого K-ацетата, по охлаждении прибавляют на кончике шпателя P_2O_5 и в течение 15 мин. приливают 1,5 *мл* 25%-ного р-ра NOCl в $(CH_3CO)_2O$, через 1 час выливанием на лед выделяют 0,838 *г* продукта, содержащего 75% активного XII. 0,688 *г* XII растворяют в 20 *г* C_6H_6 и выдерживают 3 дня при 20°, выделяют XXIII, 0,12 8 *г* C_6H_5COOH и 3-фенил-2-метилнафталин. В. У.

3906. **Изучение строения некоторых производных 5-(*о*-нитробензилиден)-гидантоина.** Хенз, Аллен (A study of the structures of some derivatives of 5-(*o*-nitrobenzylidene)-hydantoin. Henze Henry R., Allen George R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 461—464 (англ.)

Для установления правильности одной из двух возможных ф-л бромированного 5-(*о*-нитробензилиден)-гидантоина $\overline{\text{OCNHCONHC}}=CHC_6H_4NO_2$-*о* (I), а именно

OCNHCONBrC=$CHC_6H_4NO_2$-*o* (II) (Kozak J., Musial L., Bull. intern. acad. polonaise, 1930, **1940A**, 432), переходящего при окислении $KMnO_4$ в *o*-нитробензойную к-ту (III), и предложенной авторами ф-лы OCNH CONHC=$CBrC_6H_5NO_2$-*o* (IV), продукт р-ции I с Br_2, выход 78%, т. пл. 245—247,5° (разл.; из CH_3COOH) был подвергнут озонолизу и затем восстановлен Zn, причем кроме III получена парабановая к-та (V) OCNHCONHCO, выход 77%, т. пл. 246—248°. Правильность ф-лы IV подтверждена дополнительно тем, что при одновременном бромировании и озонировании 5-бензилгидантоина OCNHCONHCHCH$_2C_6H_5$ были получены 5-бензилиденгидантоин OCNHCONHC==CHC_6H_5, выход 36%, и 5-(α-бромбензилиден)-гидантоин OCNHCONHC=$CBrC_6H_5$, т. пл. 233—237°. Хлорированием I получены монохлорпроизводное I (VI), выход 69%, т. пл. 245—246° (разл.; из водн. сп.), и дихлорпроизводное I (VII), выход 64%, т. пл. 180—183° (разл.). Показано, что VI является 5-(α-хлор-*o*-нитробензилиден)-гидантоином OCNHCONHC==$CClC_6H_4NO_2$-*o*, а VII — 3-хлор-5-(α-хлор-*o*-нитробензилиден)-гидантоином OCNClCONHC=$CClC_6H_4NO_2$-*o*. о. При хлорировании I на солнечном свету в течение 5 час. получена низкоплавкая модификация монохлорпроизводного I (VIII), выход 66%, т. пл. 233—236°. При р-ции VII и VIII с KHS (насыщ. р-р H_2S в KOH при 0°), получено, вследствие таутомерии, одно и то же меркаптопроизводное 5-(α-меркапто-2-нитробензилиден)-гидантоин, OCNHCONHCHC(=S)$C_6H_4NO_2$-*o*. выход 74 и 83% соответственно, т. пл. 125—126°. При нитровании I конц. HNO_3 выделен 5-(α-*o*-динитробензилиден)-гидантоин (IX), OCNHCONHC=C(NO_2)C_6H_4-NO_2-*o*, выход 8%, т. пл. 225—227°. Строение IX подтверждено тем, что при его озонолизе образуется V, выход 64%, а при гидролизе в кислой среде — (*o*-нитрофенил)-нитрометан, выход 27%, т. пл. 73—75°. УФ-спектры всех полученных α-производных I имеют максимум поглощения при 275 *мμ* и минимум при 250 *мμ*. С. С.

3907. Видоизмененный синтез бензимидазолов. Часть II. Путь к несимметрично замещенным 2,2′-дибензимидазолилам и метиленбис-2-бензимидазолам. Лейн (A modified benziminazole synthesis. Part II. A route to unsymmetrically substituted 2:2′-dibenziminazolyls and methylenebis-2-benziminazoles. Lane F. S.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1079—1081 (англ.)

Показано, что при р-ции *o*-фенилендиамина (I) с оксамидом (II), приводящей к 2,2′-дибензимидазолилу (III), сначала образуется 2,3-диоксихиноксалин (IV), который с другой молекулой I дает III. Это подтверждается тем, что II с 1 молем I образует IV, а с 2 молями I дает III (См. предыдущую часть РЖХим, 1954, 27033). Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии I с оксаминовой к-той (кипячение 5 час. в этиленгликоле (V), выход IV 64%, т. пл. 386°, с 2 молями I, выход III 51%). IV при нагревании 8 час. с I в V образует III (желтые иглы, не плавятся до 400°); диацетат, светложелтые иглы (из лед. CH_3COOH).

III R=H
IV R=CH_3

Превращение IV в III происходит, повидимому, так, что сначала IV (кето-форма) под действием I подвергается аммонолизу, переходя в неустойчивый *o*-$NH_2C_6H_4NHCOCONHC_6H_4NH_2$-*o*, который затем самопроизвольно циклизуется в III. Была сделана попытка использовать найденное превращение хиноксалинового ядра в бензимидазольное для синтеза несимметрично замещ. III. Однако этот путь оказался мало пригодным. Так, при получении VI (т. пл. 380—390°, разл.) нагреванием 2,3-диокси-6-метилхиноксалина с дихлоргидратом I в V продукт р-ции был загрязнен трудно отделяемыми в-вами. Эти в-ва красного цвета (ср. Hinsbery, Chem. Ber., 1896, **29**, 784) отличаются от VI по характеру флуоресценции в УФ-свете. Кроме того, было установлено, что новая р-ция имеет ограниченное применение, поскольку, напр., IV не реагирует с солями 3,4-диаминотолуола или 4-нитро-*o*-фенилендиамина. По аналогии с вышеописанным механизмом р-ции предполагается, что при образовании метиленбис-2-бензимидазола (VII) из дихлоргидрата I и диамида малоновой к-ты (см. часть I) промежуточным продуктом р-ции является *o*-фениленмалонамид (VIII). Последний при нагревании (4 часа в V) с I·2HCl дает VII (т. пл. 380—390°, разл.) дипикрат, т. пл. 246—247°. В отличие от первого, это превращение (7-членного в 5-членный цикл) имеет большее синтетич. значение, так как оно пригодно для синтеза несимметрич. соединений и продукты р-ции не загрязнены окрашенными примесями. Нагреванием (2 часа в V) хлоргидрата диэтилового эфира 2,3-диаминогидрохинона с VIII получен 4,7-диэтоксиметиленбис-2-бензимидазолил, т. разл. 270°, дихлоргидрат, т. разл. 270°. В то время как 2,2′-дибензимидазолилы и метилен-2-бисбензимидазолы способны давать диацетаты и дихлоргидраты, первые из них по отношению к $HClO_4$ в лед. CH_3COOH ведут себя как одноосновные амины, что, повидимому, является следствием влияния пространственных факторов. В. З.

3908. Спиро-1′-бензолсульфонилпиперидин-4′,5-барбитуровая кислота и родственные ей производные изонипекотиновой кислоты. Скиннер, Крысяк, Перрегрино (Spiro-1′-benzenesulfonylpiperidine 4′,5-barbituric acid and related derivatives of isonipecotic acid. Skinner Glenn S., Krysiak Henry R., Perregrino Joseph A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2248—2250 (англ.)

Полученный взаимодействием диэтаноламина (I) и бензолсульфохлорида (II) дибензолсульфонат N-бензолсульфонилдиэтаноламина (III) сконденсирован с натрмалоновым эфиром (IV) в диэтиловый эфир

VI; VIII

1-бензолсульфонилпиперидин-4,4-дикарбоновой к-ты (V), последний с $(NH_2)_2CO$ в присутствии C_2H_5ONa образует натриевую соль спиро-1′-бензолсульфонилпиперидин-4′,5-барбитуровой к-ты (VI), из которой выделена соответствующая к-та (VII). При гидролизе VI водн. щелочью образуется вначале 1-бензолсульфонил-4-карбоксиизонипекотилмочевина (VIII), а затем 1-бензолсульфонилизонипекотилмочевина (IX). Дальнейший гидролиз IX ведет к 1-бензолсульфонилизонипекотиновой к-те (X), из которой приготовлены ее амид (XI), метиловый (XII) и этиловый (XIII) эфиры и гидразид (XIV). Из хлорангидрида X с $(NH_2)_2CO$ получена IX. При гидролизе V выделена 1-бензолсульфонилпиперидин-4,4-дикарбоновая к-та (XV). Кратко охарак-

теризовано фармакологич. действие VII, IX, XI и XIV. К р-ру 0,67 моля I в 8 молях пиридина при 0—5° добавляют по каплям (2 часа) 2,2 моля II, через 12 час. реакционную смесь обрабатывают смесью 500 *г* льда + + 500 *мл* конц. HCl, III отфильтровывают и промывают ледяной водой, выход 80%, т. пл. 128—129° (из хлф.). К суспензии IV (из 0,8 моля малонового эфира (XVI) и 0,4 *г*-атома Na) в 900 *мл* C_6H_6 добавляют 0,2 моля III, кипятят 20 час., нейтрализуют 2 *мл* конц. HCl, верхний слой декантируют, осадок обрабатывают 200 *мл* воды и извлекают C_6H_6 (2 × 25 *мл*), экстракт упаривают при 1 *мм* для удаления C_6H_6 и XVI, остаток растворяют в 100 *мл* горячего спирта и при охлаждении (лед + соль) отфильтровывают V, выход 85%, т. пл. 70° (из сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 3,44 *г* Na и 60 *мл* абс. спирта) при 40° добавляют 0,049 моля V и 0,1 моля $(NH_2)_2CO$, перемешивают 1 час, оставляют при 40° на 4 часа и через 12 час. отфильтровывают VI, выход 99%; добавляя VI в смесь льда и HCl, выделяют VII, выход 93%, т. пл. 278—280° (разл.; из лед. CH_3COOH). Р-р 0,010 моля VII и 0,0125 моля NaOH в 25 *мл* воды оставляют на 11 дней, подкисляют и выделяют IX, выход 90%, т. пл. 205,5—206° (из сп.). Р-р 0,003 моля VII в 7,5 *мл* 10%-ного NaOH оставляют на 1 час, пропускают (15 мин.) ток CO_2, фильтрат подкисляют до pH 3—4; выход VIII 81%, т. пл. 128° (разл.); при нагревании до 140° VIII переходит в IX. При гидролизе 4 *г* V 60 *мл* 25%-ного NaOH (кипячение 3 часа) выделяют XV, т. пл. 124° (разл.; из воды и сп.), диамид (через хлорангидрид), т. пл. 223—224° (разл.; из сп.). При кипячении (2 часа) 0,3 *г* IX с 15 *мл* 20%-ного NaOH + 2 *мл* спирта выделяют X, т. пл. 160°; X выделяют также при нагревании XV при 170° до окончания выделения CO_2, выход 87%. 0,0037 моля X и 0,011 моля $SOCl_2$ нагревают (60—65°, 30 мин.), избыток $SOCl_2$ удаляют, к остатку добавляют 0,016 моля конц. NH_4OH, выход XI 92%, т. пл. 206—206,5° (из сп.). Хлорангидрид IX (из 0,0037 моля IX) при охлаждении обрабатывают 0,031 моля CH_3OH и нагревают до 70°, осадок растворяют в 2 *мл* CH_3OH и высаживают ледяной водой, выход XII 95%, т. пл. 85° (из CH_3OH); аналогично получен XIII, выход 91%, т. пл. 85,5°. К кипящему р-ру 0,24 моля 95%-ного NH_2NH_2 в 10 *мл* CH_3OH добавляют по каплям р-р 0,054 моля XII в 125 *мл* CH_3OH, смесь кипятят 2 часа, наполовину упаривают, выход XIV 92%, т. пл. 134,5° (из сп.); при получении XIV из XIII выход 50%. Смесь 0,14 моля $(NH_2)_2CO$ и хлорангидрида X (из 0,011 моля X) нагревают 1 час при 130°, плав обрабатывают 50 *мл* горячего спирта, выход IX 3 *г*. С. Г.

3909. Синтез пиримидин-(N)-алкилкарбоновых кислот. Прокофьев М. А., Швачкин Ю. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1218—1222

Изучена конденсация гуанидоалифатич. к-т (I) с алкилацетоуксусными эфирами (ср. Докл. АН СССР, 1952, 87, 783), приводящая к [4-оксо-2-имино-6-метил-5-алкилтетрагидропиримидин - (3)] - алкилкарбоновым к-там (II), а также конденсация I с малоновым эфиром (III) или с производными III, приводящая к образованию [4,6-диоксо-2-имино-5-алкилгексагидропиримидин (3)]-алкилкарбоновых к-т (IV). Установлено, что при взаимодействии со щелочами II связывают эквимолярное кол-во щелочи, что указывает на возможность существования II в таутомерной имино-форме за счет NH_2-группы в положении 2 пиримидинового кольца. IV не растворяются в минер. к-тах, а при взаимодействии со щелочами связывают, как правило, более 1 моля щелочи; подобная кислотность вызвана, очевидно, присутствием в IV наряду с карбоксилом других кислых групп, возникающих, повидимому, за счет таутомерии в пиримидиновом цикле. К р-ру C_2H_5ONa (здесь и далее приготовлен из 1,84 *г* Na и 50 *мл* C_2H_5OH), прибавляют 2,34 *г* гуанидоуксусной к-ты (V), нагревают до кипения, прибавляют по каплям 8,54 *г* метилацетоуксусного эфира и кипятят 4 часа; после упаривания в вакууме и подкисления остатка до pH 3 получают [4-оксо-2-имино-5,6-диметилтетрагидропиримидин-(3)]-уксусную к-ту, выход 30,5%, т. пл. 233° (из воды). Аналогично из 2,34 *г* V, 15,8 *г* этилацетоуксусного эфира (VI) и C_2H_5ONa при pH 4 выделяют [4-оксо-2-имино-6-метил-5-этилтетрагидропиримидин-(3)]-уксусную к-ту (VII), выход 43,1%, т. пл. 245° (из воды). Аналогично VII из 2,62 *г* α-гуанидопропионовой к-ты (VIII), 12,64 *г* VI и C_2H_5ONa при кипячении 5 час. получают α-[4-оксо-2-имино-6-метил-5-этилтетрагидропиримидин -(3)]- пропионовую к-ту, выход 70%, т. пл. 215° (из воды); из 2,62 *г* VIII, 9,6 *г* III и C_2H_5ONa получают α-[4,6-диоксо-2-иминогексагидропиримидин-(3)]-пропионовую к-ту, выход 70,1%, т. пл. 201° (разл.); 2,34 *г* V, 11,28 *г* этилмалонового эфира и C_2H_5ONa при pH 2 выделяют [4,6-диоксо-2- имино-5-этилгексагидропиримидин -(3)]- уксусную к-ту, выход 23,9%, т. пл. 213° (разл., из воды); из 2,34 *г* V, 8,64, *г* *н*-$C_4H_9CH(COOC_2H_5)_2$ и C_2H_5ONa выделяют при pH2 [4,6-диоксо-2-имино-5-н-бутилгексагидропиримидин-(3)]-уксусную к-ту, выход 45,6%, т. пл. 210° (разл., из *н*-C_4H_9OH). Р. Г.

3910. Тримеризация нитрила гликолевой кислоты. Лейк, Лондерган (The trimerization of glycolonitrile. Lake Donald B., Londergan Thomas E.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 12, 2004—2007 (англ.)

Описана тримеризация нитрила гликолевой к-ты (I) с помощью катализатора основного характера и показано, что тример является 4-амино-5-окси-2,6-ди-(оксиметил)-пиримидином (II). К перегнанному при 65°/4 *мм* и стабилизированному (5—10 капель H_3PO_4 на 500 *мл* безводн. I) I прибавляют 10%-ный водн. р-р NaOH до pH 8,0 и оставляют на 12 час. при 0—10°; выход II 47%, т. пл. 90—95°; кристаллы не растворимы в большинстве органич. р-рителей, и растворяются с разложением в горячих воде и спирте или водн. р-ре NaOH. Строение II доказано на основе данных элементарного анализа синтезом ацетильного производного II и гидролизом II. 4-ацетамидо-2,6-диацетоксиметил-5-оксипиримидин получают взаимодействием 0,05 моля II в 50 *мл* ацетона с 0,15 моля $(CH_3CO)_2O$. Полученный продукт очищают фильтрованием р-ра его в диоксане через колонку с активированной Al_2O_3, выход 1,0 *г*, т. пл. 115—117° (из бзл.). В результате гидролиза II получают амид гликолевой к-ты, т. пл. 112—114° (из диоксана), гликольамидиновую соль гликолевой к-ты $[HOCH_2COO]^-[HOCH_2C(NH)(NH_2)]^+$ и, повидимому, полимер глиоксаля. Образование глиоксаля (III) подтверждено гидролизом II и выделением III в виде димедонового производного, выход 79%, т. пл. 192—193° (из CH_3OH и воды). Образование III при гидролизе II является наиболее важным доказательством строения II, так как только в этом случае при гидролизе можно ожидать получения III. Л. К.

3911. Приготовление димера кетена и синтез производных пиримидина с использованием димера кетена. Ивакура, Нагакубо, Хосоганэ (ケテンダイマーの製造およびケテンダイマーを使用するピリミジン誘導體の合成について. 岩倉義男,長久保國治,細金忠幸), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 12, 947—949 (япон.)

Дикетен (I) реагирует с мочевиной (II), тиомочевиной (III), гуанидином (IV) и ацетоамидином (V) с образованием соответственно 4-метилурацила (VI); 4-метилтиоурацила (VII), 2-амино-4-метил-6-оксипиримидина (VIII) и 2,4-диметил-6-оксипиримидина (IX). 0,3 моля

I, 0,3 моля II в 100 *мл* толуола кипятят 12,5 часа, получают VI, выход 26,2%, т. пл. 313—315° (из воды); аналогично из I и III (кипячение в толуоле 13 час.) получают VII, выход 28,2%, т. пл. 323—324° (из воды); при ведении р-ции между I и III в анизоле (кипячение 4 часа) образуется VII с выходом 38,7%, одновременно образуются кристаллы с т. пл. 66—67° (возгоняются и оседают на холодильнике), кристаллы с т. пл. 141—142° (оседают на стенках колбы) и кристаллы с т. пл. 256° (выпадают при стоянии анизольного фильтрата после отделения VII); при ведении р-ций между I и III в C_6H_6 (кипячение 20 час.) образуется VII с выходом 15,5%. К р-ру 0,1 моля нитрата IV в 50 *мл* воды добавляют 0,1 моля KOH и при 0—2° прибавляют по каплям 0,1 моля I, получают VIII, выход 4%, т. пл. 297°. К р-ру 0,2 моля хлоргидрата V в 10%-ном KOH (0,2 моля) при 0—3° добавляют 0,1 моля I, перемешивают 3 часа, выпаривают досуха, остаток растворяют в абс. спирте, фильтрат выпаривают досуха, извлекают горячим C_6H_6, р-ритель удаляют, получают IX, выход 28,2%, т. пл. 198° (из этилацетата). Кетен получен пиролизом ацетона в кетеновой лампе (Williams, Hurd, J. Organ. Chem., 1940, **5**, 122; Org. Reactions, 1946, **3**, 108). Для получения I проверены три описанных в литературе способа (Wiegevich, Gleason, 1937, пат. США 2103505; Hagemeyer, Ind. Eng. Chem., 1949, **41**, 765; Org. Syntheses, **21**, 64) Л. Я.

3912. Исследования в области лекарственных веществ. Часть III. **Дхатт, Наранг** (Studies on tharapeutics. Part III. Dhatt M. S., Narang K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 865—866 (англ.)

С целью испытания бактерицидных свойств получены хиназолон-(4)-2-меркаптоацетанилиды 6-R—C_6H_3—CONHC(=N)SCH$_2$CONHAr действием 1 моля ω-галоидацетанилида (I) на 2-меркаптохиназолон-4 или 6-метил-2-меркаптохиназолон-4, в водно-спирт. р-ре 1 моля NaOH [последовательно приведены исходный I, R, выход в %, т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH)]: бромацетанилид, H 85, 262; бромацет-*о*-толуидид, H, 90, 249—250; хлорацет-*n*-толуидид, 80, 263—264; хлорацет-*n*-анизидид, H, 80, 262—263; бромацет-*n*-хлоранилид, H, 79, 265; бромацетанилид, CH_3, 12, 272; бромацет-*о*-толуидид, CH_3, 89, 259—260; хлорацет-*n*-толуидид, CH_3, 75, 260; бромацет-*n*-хлоранилид, CH_3, 87, 270. Часть II см. РЖХим, 1955, 23767. В. З.

3913. Безводный фтористый водород как растворитель для пуринов и пиримидинов. **Раттер** (Anhydrous hydrogen fluoride as a solvent for purines and pyrimidines. Rutter Henry A., Jr), J. Franklin Inst., 1955, **259**, № 1, 65—66 (англ.)

Исследовано отношение некоторых пуринов и пиримидинов к безводн. HF (I) в связи с попытками синтеза их F-производных для химиотерапевтич. целей путем замещения лабильных групп в ядре на F. I является прекрасным р-рителем для пуринов и пиримидинов и средой для проведения с ними р-ций при низких т-рах; растворимость пуринов и пиримидинов в I при т-ре <0° составляет не менее 12,5%. Аденин (II) и гуанин, в отличие от мочевой к-ты, дают с I фторгидраты. Тимин, урацил, 2-тиоурацил и 2-бензилмеркаптоурацил не изменяются при кипячении с I. Из 2-бензоилметилмеркаптоурацила, повидимому, в результате перегруппировки образуется в-во с т. пл. 238—239°. Попытки получить 6-фторпурин диазотированием II в I порошкообразным $NaNO_2$, $H_3BO_3+NaNO_2$, *изо*-$C_5H_{11}ONO$ или H_3BO_3+ *изо*-$C_5H_{11}ONO$ не удались. А. Т.

3914. Новые 1,4-дизамещенные производные пиперазина. Изучение их антигистаминных свойств. **Морран, Денайер, Тролин, Гривский, Линз, Штруббе, Дони, Марик** (Nouveaux dérivés 1.4-disubstitués de la pipérazine. Etude de leurs propriétés antihistaminiques. Morren H., Denayer R., Trolin S., Grivsky E., Linz R., Strubbe H., Dony G., Maricq J.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 11, 1176—1196 (франц.)

Синтезированы и изучены со стороны антигистаминного действия производные N, N′-диэтанолпиперазина $(n\text{-}RC_6H_4)(C_6H_5)CH-OCH_2-CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NCH_2CH_2OR'$ (I), N-моноэтанолпиперазина $(n\text{-}RC_6H_4)\cdot(C_6H_5)CHOCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NR'$ (II) и N-моноалканолпиперазина $(n\text{-}RC_6H_4)(C_6H_5)CHN<(CH_2CH_2)_2>N(CH_2)_nOR'$ (III). Синтез I осуществлен по одной из следующих схем (где $R''=(n\text{-}RC_6H_4)(C_6H_5)CH$, X-галоид): а) $R''OCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>N-CH_2CH_2OH$ (IV) + XR′ (V); б) $R'OCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NCH_2CH_2OH$ (VI) + XR″ (VII); в) $R''OCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NCH_2CH_2Cl$ (VIII) + NaOR′ (IX); г) $R'OCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NCH_2CH_2Cl$ (X) + NaOR″ (XI); д) $R''OCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NH$ (XII) + $X(CH_2)_nOR'$ (XIII) при $n=2$; е) $R'O(CH_2)_nN<(CH_2CH_2)_2>NH$ (XIV)) при $n=2$) + XCH_2CH_2OR'' (XV). Схемы синтеза II: а) XII + V; б) VII + HO (или NaO)$CH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NR'$ (XVI); в) XI (или R″OH) + $ClCH_2CH_2N<(CH_2CH_2)_2>NR'$ (XVII); г) XV + $HN<(CH_2CH_2)_2>NR'$ (XVIII). Схемы синтеза III: а) $R''N<(CH_2CH_2)_2>N(CH_2)_nOH$ (или ONa)— (XIX) + V; б) $R''N<(CH_2CH_2)_2>N(CH_2)_nCl$ (XX) + IX; в) $R''N<(CH_2CH_2)_2>NH$ (XXI) + XIII; г) VII + XIV; д) XIX + CH_2CH_2O (XXII). К 0,75 моля расплавленного XVI ($R'=OHCH_2CH_2$) прибавляют при размешивании 0,5 моля $(n\text{-}ClC_6H_4)(C_6H_5)CHCl$ (XXIII), смесь нагревают при 150° 2 часа, обрабатывают по охлаждении 10%-ным р-ром NaOH и извлекают C_6H_6; получают IV ($R''=n\text{-}ClC_6H_4CHC_6H_5$) (IVa), выход 70%, т. кип. 217°/0,05 *мм*; в качестве побочного продукта выделен I ($R=Cl$, $R'=n\text{-}ClC_6H_4CHC_6H_5$), т. кип. 290°/0,005 *мм*. Аналогично синтезированы другие IV [перечисляются R″, выход в %, т. кип. в °С (*мм*)]: $n\text{-}CH_3OC_6H_4CHC_6H_5$, 60, 220—225/0,01; $(C_6H_5)_2CH$, –,—; $n\text{-}C_6H_{13}C_6H_4CHC_6H_5$, 48, 230—235/0,05; необходимый для получения последнего соединения $n\text{-}C_6H_{13}C_6H_4CHClC_6H_5$ (XXIV) синтезирован по схеме; $n\text{-}C_6H_{13}C_6H_5 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_5COCl} n\text{-}C_6H_{13}C_6H_4COC_6H_5$ (выход 30%, т. кип. 178—183°/2 *мм*, динитрофенилгидразон, т. пл. 119°) $\xrightarrow[Zn+NaOH]{H_2} n\text{-}C_6H_{13}C_6H_4CHOHC_6H_5$ (выход 75%, т. кип. 150°/0,01 *мм*) $\xrightarrow{HCl}$ XXIV. Подобно IV синтезированы VI (перечисляются R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): $n\text{-}(CH_3)CC_6H_4CH_2$, 30, 150—160/0,05; $n\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2$, 30, 162—165/0,1. К р-ру 1 моля IVa в 5-кратном кол-ве сухого C_6H_6 добавляют при размешивании 1,5 моля $SOCl_2$ в C_6H_6, кипятят р-р ~2 час., до прекращения газообразования, удаляют в вакууме $SOCl_2$ и р-ритель, добавляют ацетон; получают дихлоргидрат VIII ($R''\text{-}n\text{-}ClC_6H_4CHC_6H_5$) (VIIIa), выход 80%, действием K_2CO_3 из соли получают свободное основание. Аналогично синтезированы VIII [$R''=(C_6H_5)_2CH$), VIII $R''=n\text{-}C_6H_{13}-C_6H_4CHC_6H_5$], а также X ($R'=n\text{-}(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$). Галоидные соединения XIII и XV получены известным способом: XIII ($R'=n\text{-}CH_3C_6H_4$, X = Cl), выход 80%, т. кип. 236—238°; XV ($R''=n\text{-}CH_3OC_6H_4CHC_6H_5$, X=Cl) (XVa), выход 60%, т. кип. 151—153°/0,1 *мм*; XV ($R''=n\text{-}ClC_6H_4CHC_6H_5$, X = Cl) (XVб), т. кип. 156°/0,25 *мм*. Смесь 32 *г* безводн. XVIII ($R'=H$) и 45 *г* XV ($R''=(C_6H_5)_2CH$, X = Cl) нагревают при 150° 5 час., подщелачивают и извлекают C_6H_6, получают XII ($R''=(C_6H_5)_2CH$), выход 20 *г*, т. кип. 180°/1,5 *мм*; как побочный продукт

выделен **I** (R = H, R′ = $(C_6H_5)_2CH$), т. кип. 250—255°/0,01 *мм*, т. пл. 105° (из сп.). Аналогично получают **XIV** (перечисляются R′, т. кип. в °С/*мм*): $C_6H_5CH_2$, 130—135/1,5; C_6H_5, 143—144/1. Нагревают при 150° 3 часа эквимолекулярную смесь **XVI** (R′ = $COOC_2H_5$) (**XVIa**) и **XXIII**, подщелачивают, извлекают C_6H_6; получают **II** (R = Cl, R′ = $COOC_2H_5$) (**IIa**), выход 80%, т. кип. 212°/0,01 *мм*; нагреванием **IIa** со спирт. KOH (48 час.) получают **XII** (R″ = *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$) (**XIIa**), выход 85%, т. кип. 175°/0,01 *мм*. Р-р 1 моля **XIII** (R′ = CH_2CH_2OH, X = Cl) (**XIIIa**) и 1 моля **XVIII** (R′ = $COOC_2H_5$) в 800 *мл* спирта кипятят 20 час., упаривают досуха, остаток обрабатывают насыщ. р-ром K_2CO_3, продукт р-ции без очистки кипятят 24 часа со спирт. KOH, отгоняют спирт, прибавляют воду и извлекают бутанолом; получают **XIV** (R′ = CH_2CH_2OH), выход 65%, т. кип. 112—114/0,25 *мм*. Смесь **XVIa**, $SOCl_2$ и C_6H_6 кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают ацетоном, получают хлоргидрат **XVII** (R′ = $COOC_2H_5$) (**XVIIa**); р-ром K_2CO_3 из **XVIIa** выделяют основание, экстрагируют C_6H_6, высушенный бензольный р-р основания кипятят 2 часа с моноалкоголятом пентандиола-1,5, отгоняют C_6H_6 и избыток диола, остаток подщелачивают и извлекают бутанолом; остаток после отгонки бутанола кипятят со спирт. KOH; получают **XIV** (R′ = $OH(CH_2)_5$), выход 65%, т. кип. 153—155°/0,5 *мм*. Смесь 1,2 моля **XVIII** (R′ = CH_2CH_2OH) и 1 моля **XXIII** при размешивании нагревают постепенно до 130°, держат при этой т-ре 10 мин., прибавляют 750 *мл* C_6H_6 и р-р 150 *г* K_2CO_3 в 300 *мл* воды, декантируют органич. слой, экстрагируют водн. слой 250 *мл* C_6H_6 и объединяют бензольные р-ры; получают **XIX** (R″ = *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$, *n* = 2) (**XIXa**), выход 70%, т. кип. 205—306°/0,1 *мм*. Аналогично получают другие **XIX** (перечисляются R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*; *n* во всех случаях = 2): $(C_6H_5)_2CH$, 60, 180/0,01; *n*-$CH_3C_6H_4CHC_6H_5$, 45, 185/0,01; *n*-$CH_3OC_6H_4CHC_6H_5$, 50, 225/0,5. Смесь 0,3 моля **XXI** (R″ = *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$), 0,4 моля 6-хлоргексанола-1 и 120 *мл* бутанола кипятят 10 час., отгоняют р-ритель, подщелачивают остаток 15%-ным р-ром NaOH, экстрагируют C_6H_6; получают **XIX** (R″ = *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$, *n* = 6), выход 60%, т. кип. 233—235°/0,01 *мм*. Аналогично получают **XIX** (R″ = *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$, *n* = 3), выход 85%, т. кип. 215°/0,01 *мм*. Смесь 0,1 моля **XVIII** (R′ = *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$) и 0,1 моля 2-хлорэтанола нагревают при 150° 3 часа, подщелачивают и экстрагируют C_6H_6; получают **XVI** (R′ = *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$) (**XVIб**), выход 65%, т. кип. 125°/0,2 *мм*. При пропускании **XXII** через нагретый до 100° **XVIII** (R′ = *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$) (**XVIIIa**) получают **XVI** (тот же R′), выход 65%, т. кип. 148°/0,2 *мм*. Действием хлористого тионила на **XIX** получают **XX** (перечисляются R″, *n*): *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$ (**XXa**), 2; *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$, 3; $ClC_6H_4CHC_6H_5$, 4; *n* = $ClC_6H_4CHC_6H_5$, 6; $(C_6H_5)_2CH$, 2; *м*-$CH_3C_6H_4$—CHC_6H_5 (**XXб**), 2. Эквимолекулярную смесь **IVa** и *м*-$CH_3C_6H_4CH_2Br$ (**XXV**) нагревают при 150—160° 3 часа, обрабатывают по охлаждении 10%-ным р-ром соды, извлекают C_6H_6; получают **I** (R = Cl, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$), выход 40%, т. кип. 255°/0,005 *мм*. Конденсацию осуществляют также следующим образом: Na-производное **IV**, получаемое действием $NaNH_2$ на **IV** в среде толуола, кипятят 1 час с **XXV**. Аналогично получены другие **I** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*): Cl, *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 255/0,01; Cl, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 260/0,01; Cl, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 265/0,1; Cl, (3-CH_3)-(5-CH_3)$C_6H_3CH_2$, 260/0,05; Cl, *n*-$C_4H_9C_6H_4CH_2$, ~ 280/0,05. К р-ру 0,1 моля Na в 200 *мл* CH_3OH прибавляют 0,1 моля **VIIIa** в C_6H_6, кипятят при размешивании несколько часов, отгоняют C_6H_6 и CH_3OH, остаток обрабатывают водой и извлекают C_6H_6; получают **I** (R = Cl, R′ = CH_3), выход ~ 80%, т. кип. 199°/0,02 *мм*. Аналогично получены следующие **I** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*): Cl, $(CH_3)_3C$, 224/0,1; Cl, $CH_2(CH_2)_4CH_3$, 232/0,01; Cl, $CH_2(CH_2)_6CH_3$, 245/0,03; H, $(CH_3)_3C$, 209/0,07; H, $CH_2(CH_2)_6CH_3$, 214/0,05; Cl, $CH_2(CH_2)_4CH_2OH$, 278/0,5; Cl, $CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 238/0,05; Cl, $CHCH_2CH_2CH(CH_3)$-CH_2CH_2 244/0,04; Cl, $CHCH_2CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_2$, 270/0,04; H, $CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 245/0,05; *н*-C_6H_{13}, $CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 253/0,005; Cl, *м*-$CH_3C_6H_4$, 235/0,05; Cl, (4-CH_3) (2-*изо*-C_4H_9) (6-*изо*-C_4H_9)-C_6H_2, 238/0,4; Cl, *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$, ~ 270/0,05; Cl, *n*-$C_4H_9OC_6H_4CH_2$, 280—285/0,1. В тех случаях, когда алкоголят нерастворим в присутствии C_6H_6, после прибавления бензольного р-ра пиперазинового производного отгоняют C_6H_6 и нагревают реакционную смесь при 100° несколько часов. Смесь 0,1 моля **XIIa** и 0,1 моля **XIII** (R = $C_6H_5CH_2$, X = Cl) нагревают при 150° 2 часа, подщелачивают и извлекают C_6H_6, получают **I** (R = Cl, R′ = $C_6H_5CH_2$), выход ~ 30%, т. кип. 225°/0,07 *мм*. Аналогично получены следующие **I** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*): H, $CH_2CH(C_2H_5)_2$, 220/0,05; H, C_6H_5, 205—210/0,005. Эквимолекулярную смесь **XIIa** и 6-бромгексанола-1 нагревают при 180° 2 часа, подщелачивают и извлекают C_6H_6; получают **II** (R = Cl, R′ = $CH_2(CH_2)_4CH_2OH$), выход 50%, т. кип. 245°/0,05 *мм*. Аналогично получают другие **II** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*): Cl, $CH_2CHOHCH_2OH$, 245/0,1; Cl, $CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 205/0,2 (р-ция проведена в ксилоле, в присутствии триэтиламина (**XXVI**), при 200°, в автоклаве); Cl, CH_2C = CHCH = CHO, 245/1 (р-ция проведена при кипячении в ксилоле, в присутствии **XXVI**); Cl, (3-CH_3)(5-CH_3)$C_6H_3CH_2$, 254/0,1; CH_3,*n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$, 240/0,1. Эквимолекулярную смесь **XVIб** и **XXIII** нагревают при 150° 3 часа, подщелачивают и извлекают C_6H_6, получают **II** (R = Cl, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$), выход 70%, т. кип. 230°/0,005 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 208°. Аналогично получен **II** (R = H, R′ = *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$), т. кип. 220°/0,002 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 215°. Эквимолекулярную смесь **XVIIIa** и **XVб** нагревают при 150° несколько часов, подщелачивают и извлекают C_6H_6; получают **II** (R = Cl, R′ = *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$), выход 50%, т. кип. 235—240/0,005 *мм*. К Na-производному **XIXa**, приготовленному действием $NaNH_2$ на **XIXa** в толуоле, прибавляют эквимолекулярное кол-во **XXV**, кипятят 2 часа, добавляют воду, декантируют, промывают водой и сгущают; получают **III** (R = Cl, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$, *n* = 2), выход 50%, т. кип. 244°/0,5 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 205°. Аналогично получены другие **III** (перечисляются R, R′, *n*, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дихлоргидрата в °С): Cl, $CH_2CH = CH_2$, 2, 195/0,01, 150; Cl, *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$, 2, 225/0,001, 223 (выход 18%); при конденсации **IVa** с *n* = $(CH_3)_3CC_6H_4$—CH_2Br без р-рителя выход достигает 40%; Cl, *n* = $(CH_3)_3CC_6H_4CH_2$, 3, 265/0,02,—. К р-ру 2,3 *г* Na в 100 *г* гександиола-1,6 прибавляют р-р 0,1 моля **XXб** в C_6H_6, отгоняют C_6H_6, нагревают при 100° 2 часа, обрабатывают водой и извлекают C_6H_6, получают **III** (R = CH_3, R′ = $CH_2(CH_2)_4CH_2OH$, *n* = 2), выход 70%, т. кип. 200—202°/0,001 *мм*. Аналогично получены другие **III** (перечисляются R, R′, *n*, т. кип. в °С/*мм*): Cl, CH_2CH_2OH (**IIIa**), 2, 220/0,5, дихлоргидрат, т. пл. 193°; Cl, CH_2CH_2OH, 3, 218/0,02; Cl, CH_2CH_2OH, 4, 225/0,1; Cl, CH_2CH_2OH, 6, 245/0,005; Cl, $(CH_2)_3OH$, 2, 219/0,03, дихлоргидрат, т. пл. 115° (разл.); Cl, $(CH_2)_4OH$,

2, 223/0,4, дихлоргидрат, т. пл. 115° (разл.); Cl, $(CH_2)_5OH$, 2, 240/0,05, дихлоргидрат, т. пл. 173°; Cl, $(CH_2)_4OH$, 2, 243/0,05; Cl, $(CH_2)_{10}OH$, 2, 268/0,1; Cl, $CH_2C(CH_3)(C_2H_5)CH_2OH$, 2, 232/0,1; Cl, $CH_2CHOHCH_2OH$, 2, 240/0,02, дихлоргидрат, т. пл. 120° (разл.); Cl, $CH_2C(CH_2OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 2, 258/0,1; Cl, $CH_2CHOH(CH_2)_3—CH_2OH$, 2, 275/0,05; Cl, $CHCH_2CH_2$ - $CHONCH_2CH_2$, 2, 268/0,4; Cl, $(CH_2)_5OH$, 3, 250/0,02; H, $(CH_2)_3OH$, 2, 185/0,001; H, $CH_2CHOH—CH_2OH$, 2, 235/0,01; Cl, $CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 2,225/0,05, дихлоргидрат, т. пл. 196°; Cl, $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, 198/0,02. Этим же способом, при употреблении для конденсации с **XXa** меркаптидов, первичных и вторичных аминов (вместо NaOR′), получены соединения общей ф-лы $(n\text{-}ClC_6H_4)(C_6H_5)CHN<(CH_2CH_2)_2>NCH_2CH_2R'''$ (перечисляются R‴, т. кип, в °С/*мм*): SCH_2CH_2OH, 250/0,01; $N(CH_2CH_2OH)_2$, 260/0,01; $NHCH_2CH_2OH$, 235/0,05; $NHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 210—215/0,005. Эквимолекулярную смесь **XXI** ($R''=(C_6H_5)_2CH$) и **XIIIa** нагревают при 150—160° 3 часа, подщелачивают и извлекают C_6H_6; получают **III** (R = H, $R'=CH_2CH_2OH$), выход 50%, т. кип. 185°/0,005 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 208°. Аналогично получены следующие **III** (перечисляются R, R′, *n*, т. кип. в °С/*мм*): CH_3, CH_2CH_2OH, 2, 208/0,1; Cl, C_6H_5, 2, 210—215/0,005; Cl, $n\text{-}CH_3C_6H_4$, 2, 210/0,005. Смесь 0,1 моля **XVa**, 0,1 моля **XVIII** ($R'=OH(CH_2)_5OCH_2CH_2$), 0,1 моля **XXVI** и 100 *мл* ксилола кипятят 3 часа, по охлаждении фильтруют и промывают водой; получают **III** ($R=CH_3O$, $R'=(CH_2)_5OH$, *n* = 2), выход 70%, т. кип. 235°/0,2 *мм*. Аналогично получены **III** (перечисляются R, R′, *n*, т. кип. в °С (*мм*): CH_3O, $(CH_2)_2OH$, 2, 235/0,2; CH_3O, C_6H_5, 2, 235/0,1. Эквимолекулярную смесь **XIXa** и **XXII** в толуоле нагревают в автоклаве при 170°, получают **IIIa**, выход 50%. Аналогично получен **III** (R = Cl, $R'=CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, *n* = 2), т. кип. 250°/0,1 *мм*. При фармакологич. изучении **I**, **II** и **III** в виде дихлоргидратов найдено, что по силе и продолжительности антигистаминного действия **II** значительно слабее, чем **I**; наиболее интересные соединения найдены среди **III**. А. Т.

3915. 4-Стирилкумарины и 2,3-диметилхиноксалин в диеновом синтезе. Мустафа, Камель (4-styrylcoumarins and 2,3-dimethylquinoxaline in diene syntheses. Mustafa Ahmed, Kamel Mohamed), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1828—1830 (англ.)

Показано, что кислородсодержащие 4-стирил-7-метилкумарины (**I**) и 4-стирил-7,8-бензкумарины (**II**), имеющие сопряженные двойные связи, одна из которых является частью гетероциклич. ядра, способны вступать в р-цию Дильса — Альдера в качестве диенового компонента. Так **I**, присоединяя малеиновый ангидрид (**III**), легко превращается в производные 6H-дибензо-(b, d)-пирана (**IV**), а **II** в производные 5(6H)-оксахризена (**V**). При обработке **V** ($R=n\text{-}C_6H_4OCH_3$) спирт. NaOH с последующим подкислением получена 6a, 7, 8, 9-тетрагидро-6-кето-9-(4′-метоксифенил)-5(6H)-оксахризендикарбоновая-7,8 к-та (**VI**), идентичная продукту, полученному действием **III** на **II** ($R=n\text{-}C_6H_4OCH_3$). Получены продукты присоединения N-фенил-(**VII**) и N-*n*-толилимида (**VIII**) малеиновой к-ты к **I** и **II** (**IX**, **X**) соответственно. Присоединением **VII** к 2,3-диметилхиноксалину (**XI**), который реагирует в диеновой форме, получен аддукт 1,2,3,4,5,10-гексагидро-N-фенил 2,3-феназиндикарбоксимид (**XIIa**) или 1,2,3,4,4a,10a-гексагидро-N-фенил-2,3-феназиндикарбоксимид (**XIIб**). **I** и **II** получены конденсацией соответствующих 7-метил- или 7,8-бензкумарин-4-уксусных к-т (**XIIIa,б**) с ароматич. альдегидами в присутствии C_5H_5N и $C_5H_{11}N$. Смесь 0,02 моля **XIIIa** или **XIIIб** и 0,03 моля альдегида в 30 *мл* сухого C_5H_5N и 10 капель $C_5H_{11}N$ нагревают постепенно до 125—130°, выдерживают 6 час., прибавляют воду до помутнения, охлаждают, выпавший **I** или **II** промывают спиртом

CH=CHR; R′; R″; I, II — IV, V — R‴N; IX, X

I, IV, IX $R'=CH_3$, $R''=H$; II, V, X $R'R''=-CH=CHCH=CH-$

(~30 *мл*) и кристаллизуют из лед. CH_3COOH. Получены **I** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 33, 130—131 (из сп.); $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 45, 186—187; $n\text{-}C_6H_4OH$, 40, —; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, 52, —; 4′,3′-$C_6H_3(OH)OCH_3$, 42, —; 3′,4′-$(OCH_2O)—C_6H_3$, 45, 208. Получены **II**: C_6H_5, 62, 176; $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 65, 212—213; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, 63, —; 4′,3′-$C_6H_3(OH)OCH_3$, 65, 212; 3′,4′-$(OCH_2O)—C_6H_3$, 45, 196, Р-р 0,5 *г* **I** или **II** и 1 *г* **III** в 20 *мл* сухого ксилола кипятят несколько часов, полученный **IV** или **V** промывают ~20 *мл* C_6H_6. Получены **IV** (перечисляются R, время р-ции, выход в %, т. пл. в °С (разл.), р-ритель): $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, 3, 92, 248, ксилол; $n\text{-}C_6H_4OH$, 3, 81, 322, $C_6H_5NO_2$. Получены **V**: C_6H_5, 5, 90, 268, $C_6H_5NO_2$; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, 2, 94, 274 $(CH_3CO)_2O$; 3′,4′-$C_6H_3=O_2CH_2$, 3, 71, 260, лед. CH_3COOH. Р-р 0,66 *г* **V** ($R=n\text{-}C_6H_4OCH_3$) и 1 *г* NaOH в 24 *мл* CH_3OH кипятят 15 мин., при 0° подкисляют HCl (к-той и получают 0,45 *г* **VI**, т. пл. 266° (разл; из сп.). Р-р 0,5 *г* **VI** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа и получают вновь **V**. Смесь 0,5 *г* **II** ($R=n\text{-}C_6H_4OCH_3$), 1 *г* **III** и 30 *мл* сухого ксилола кипятят 6 час. и получают **VI**, выход 90%. Присоединение 0,8 *г* **VII** и **VIII** к 0,5 *г* **I** и **II** проводят аналогично присоединению **III**. Получены **IX** (перечисляются R, R‴, время кипячения, выход в % т. пл. °С, разл., р-ритель): $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, C_6H_5, 3, 80, 305, $CHCl_3$; $n\text{-}C_6H_4OH$, C_6H_5, 3, 62, 322, ксилол; 4′,3′-$C_6H_3(OH)OCH_3$, C_6H_5, 4, 60, 272, $C_6H_5NO_2$; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 3, 81, 270—271, диоксан. Получены **X**: C_6H_5, C_6H_5, 5, 92, 308, ксилол; $n\text{-}C_6H_4CH_3$, C_6H_5, 5, 89, 312, ксилол; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, C_6H_5, 3, 95, 318—319, $C_6H_5NO_2$; 4′,3′-$C_6H_3(OH)OCH_3$, C_6H_5, 4, 62, 296, ксилол; C_6H_5, $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 4, 84, 286, ксилол; $n\text{-}C_6H_4CH_3$, $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 3, 90, 304, ксилол; $n\text{-}C_6H_4OCH_3$, $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 3, 87, 308, диоксан; 4′,3′-$C_6H_3(OH)OCH_3$, $n\text{-}C_6H_4CH_3$, 3, 63, 290, ксилол. Р-р 0,5 *г* **XI** и 0,5 *г* **VII** в 15 *мл* сухого ксилола кипятят 6 час., на другой день упаривают и получают 0,12 *г* **XIIa** или **XIIб**, т. пл. 184° (из C_6H_6-петр. эф.) Ю. В.

3916. Синтезы 2,4-диамино-7-оксиптеридина и его 6-карбоновой кислоты. Осден, Тиммис (The synthesis of 2 : 4-diamino-7-hydroxypteridine and its 6-carboxylic acid. Osdene T. S., Timmis G. M.). J. Chem. Soc., 1955, June, 2038—2039 (англ.)

3,1 *г* 2,4,6-триамино-5-нитрозопиримидина и 25 *мл* диэтилмалоната прибавляют к р-ру 1 *г* Na в 200 *мл* 2-этоксиэтанола и кипятят 4 часа, выпавший из р-ра осадок и остаток, полученный при выпаривании маточного р-ра, растворяют в кипящей воде и фильтруют в избыток горячей 2 н. HCl, получают 2,5 *г* 2,4-диамино-7-оксиптеридина-6-карбоновую к-ту (**I**), которую очищают растворением в горячей HCl (к-те), т. пл. > 360°, $\lambda_{макс}$ (0, 1 н. NaOH) 350 (ε 14900) 260 (ε 11300), 226 (ε 38000) *мμ*. 0,4 *г* **I** возгоняют при 340—360°/0,05 *мм*, получают 0,25 *г* 2,4-диамино-7-оксиптеридина, который очищают растворением в разб.

NH_4OH, т. пл. > 300°, $\lambda_{\text{макс}}$ (в 0,1 н. NaOH) 341 (ε 14100), 255 (ε 10900), 224 *мμ* (ε 40300). Л. П.

3917. Полиазанафталины. Часть II. Попытки синтеза некоторых аналогов птероиновой кислоты. Ландор, Райдон (Polyazanaphthalenes. Part II. Attempted synthesis of some analogues of pteroic acid. Landor Phyllis D., Rydon H. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1113—1117 (англ.)

Для выяснения влияния NH_2 и OH-групп на биологич. активность птероиновой (I) и фолиевой (Ia) к-т в качестве полупродуктов для получения аналогов I и Ia конденсацией соответствующих пиримидинов с щавелевоуксусным эфиром синтезирован ряд производных 7-окси-6-метилптеридина (IIа—ж). Бромированием

IIа R = H, R′ = OH; IIб R = NH_2, R′ = H; IIв R = H, R′ = NH_2; IIг R = CH_3, R′ = OH; IIд R = NH_2, R′ = CH_3; IIе R = OH, R′ = NH_2; IIж R = SH, R′ = NH_2

IIа и IIб и последующей конденсацией с *n*-аминобензойной к-той (III) получены аналоги I: *n*-N-(4,7-диоксиптеридил-6-метил (IV) и *n*-N-(2-амино-7-оксиптеридил-6)-метиламинобензойные (V) к-ты. Удалить OH-группу в положении 7 в IV и V не удалось. Отмечается, что птеридины не удается получить конденсацией α, β-дибромпропионового альдегида с 4,5-диамино-6-окси-(VI), 4,5-диамино-6-окси-2-метил-(VII), 4,5,6-триамино-2-окси-(VIII) и 4,5,6-триамино-2-меркаптопиримидином (IX) даже в присутствии $Na_2Cr_2O_7$, из диоксиацетона (X) с VI, VII, VIII, 2,4,5-триамино-(XI) и 2,4,5-триамино-6-метилпиримидинами (XII), из 2,4-диамино-6-окси-5-нитрозопиримидина (XIII) с этилацеталем пропионового альдегида и β-хлорпропионового альдегида, а также из XIII с Na-производным ацетоуксусного эфира. При взаимодействии 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина (XIV) с оксииминоацетоном (XV) в водн. Na_2SO_3 получен 2,6-диамино-4-окси-7-метилптеридин (XVI) вместо ожидаемого 2-амино-4-окси-6-метилптеридина. Предполагается вначале образование 2-амино-4-окси-7-метил-6-оксиаминоптеридина, а затем его восстановление до XVI. Строение XVI доказано неидентичностью продуктов деаминирования XVI и 2-амино-4,7-диокси-6-метилптеридина (XVII); XVII получен известным способом (Elion и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 78). При взаимодействии XIII с X вместо ожидаемого 2-амино-4-окси-6-оксиметилптеридина получен 2-амино-4-окси-7-оксиметилптеридин, что доказано окислением его до 2-амино-4-оксиптеридинкарбоновой-7 к-ты (XVIII). Нагревают 1 час (100°) 2,5 *г* VI, 4,5 *г* Na-щавелевоуксусного эфира (XIX) и 20 *мл* CH_3COOH, добавляют 20 *мл* воды, нагревают 30 мин. и получают IIа, выход 70%, т. пл. 345° (разл.), $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 227 (23140), 327 (11200). Аналогично из 1,0 *г* сульфата XI, 1,2 *г* XIX в 8 *мл* CH_3COOH получают IIб, выход 62%, т. пл. > 360°, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 227 (20180), 342 (18580); из 4,35 *г* сульфата 4,5,6-триаминопиридина, 5,0 *г* XIX в 60 *мл* CH_3COOH — IIв, выход 70%, т. пл. > 360°, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* (при pH 2) 292 (7370), 327 (7530); (при pH 7) 282—291, 336 (7940); из 0,6 *г* сульфата VII, 0,6 *г* XIX в 7 *мл* CH_3COOH, выход 75%, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 227 (41180), 328 (13310); из 0,4 *г* XII, 0,8 *г* XIX в 7 *мл* CH_3COOH — IIд, выход 46%, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 264 (7640), 343 (16230); из 2,15 *г* сульфата VIII, 2,5 *г* XIX в 30 *мл* CH_3COOH — IIе, выход 90%, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* (при pH 2) 272 (15400), 330 (6030); (при pH 9) 272 (12460), 336 (6830); (при pH 13) 254 (8800), 339 (10400); из 2,15 *г* хлоргидрата IX и 3,7 *г* XIX в 60 *мл* CH_3COOH — IIж, выход 40%, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* (при pH = 2) 261 (10300) 349 (14000). К р-ру 0,49 *г* IIа в 20 *мл* HCOOH приливают 0,15 *мл* Br_2 при ~ 20°, через 12 час. удаляют HBr в вакууме в токе N_2, приливают р-р 0,7 *г* III в 10 *мл* HCOOH, через 48 час. фильтруют, разбавляют 400 *мл* воды, осадок (0,7 *г*) растворяют в NH_4OH (*d* 0,880), разбавляют кипящей водой до 1200 *мл*, подкисляют 2 н. HCl (до pH 5) и получают IV, выход 25%, т. пл. > 360°; $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 251 (16270); 257 (16270); 280 (19270); 290 (19270); 324 (17210). Аналогично из IIб получают V, т. пл. > 360°, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 228 (27770); 251 (10290); 268 (13730); 280 (13730); 346 (17780). Растворяют при нагревании 0,025 моля сульфата XIV в р-ре 60 *г* Na_2SO_3 в 200 *мл* воды, охлаждают до 30°, добавляют 2,5 *г* XV и получают XVI, выход 70%, т. пл. > 360 (из воды), $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 257 (16130), 378 (7680). XVI растворяют при 0° в 12 *мл* конц. H_2SO_4 и 2 *мл* воды, приливают 1,2 *г* $NaNO_2$ в 8 *мл* конц. H_2SO_4, через 10 мин. выливают на лед, через 2 часа фильтруют, осадок кипятят с 70 *мл* воды, приливают 2 н. NaOH до полного растворения, подкисляют 2 н. HCl и через 12 час. получают 2,4,6-триокси-7-метилптеридин, т. пл. > 360°, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 227 (18430), 280 (7760), 290 (7760), 290 (7760), 343 (10670). Аналогично из XVII получают 2,4,7-триокси-2-метилптеридин, т. пл. > 360°, $\lambda_{\text{макс}}$ в *мμ* 264 (6210); 330 (12220). 0,75 *г* XIII в 10 *мл* 1 н. NaOH кипятят 2 мин. с димером X, в-во, полученное после подкисления CH_3COOH, окисляют в щел. р-ре $KMnO_4$ и получают XVIII; XI получают восстановлением 1,3 *г* 2,4-диамино-5-нитропиримидина (XX) над скелетным Ni в 130 *мл* спирта (100°, 120 *ат*, 3 часа), выход 66%, т. пл. 130°; XX получен нагреванием 3,7 *г* 2,4-дихлор-5-нитропиримидина с 6 *г* NH_3 в 30 *мл* спирта (100°, 3 часа), выход 82%, т. пл. 355°. Кипятят 11.5 *г* 2,4-диокси-6-метил-5-нитропиримидина с 16 *мл* $POCl_3$ и 15 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ (3 часа), упаривают в вакууме, выливают на лед, извлекают эфиром и получают 2,4-дихлор-6-метил-5-нитропиримидин (XXI), выход 67%, т. кип. 78°/0,8 *мм*, т. пл. 51°; 9,4 *г* XX нагревают с 8 *г* NH_3 в 30 *мл* спирта (3 часа, 100°), и получают 2,4-диамино-6-метил-5-нитропиримидин (XXII), выход 60%, т. пл. 232° (из воды). XXII восстанавливают над скелетным Ni и получают XII, выход 62%, т. пл. 242°. УФ-спектры сняты в 0,1 н. NaOH; исключения оговорены. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 862. З. М.

3918. Кислородные аналоги птероиновой кислоты. Фэрберн, Магерлейн, Стабберфилд, Стейперт, Уэйсблат (Oxygen analogs of pteroic acid. Fairburn E. I., Magerlein B. J., Stubberfield L., Stapert E., Weisblat D. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 676—679 (англ.)

Синтезирован ряд аналогов птероиновой и птероилглутаминовой к-т, у которых N_{10} заменен на O. Р-цией *n*-ацетоксибензоилхлорида (I) с диэтиловым эфиром *l*-глутаминовой к-ты (II) приготовляют диэтиловый эфир *n*-ацетоксибензоил-*l*-глутаминовой к-ты III, которую переэтерификацией с C_2H_5OH превращают в диэтиловый эфир *n*-оксибензоилглутаминовой к-ты (IV). Алкилированием IV с помощью диэтилацеталя 2,3-оксидопропионового альдегида (V) синтезируют диэтиловый эфир *n*-(2-окси-3,3-диэтоксипропокси)-бензоил-*l*-глутаминовой к-ты (VI). Аналогично этиловый эфир *n*-оксибензойной к-ты (VII) переводят в этиловый эфир *n*-(2-окси-3,3-диэтоксипропокси)-бензойной к-ты (VIII). VI и VIII при окислении с $Na_2Cr_2O_7$ дают соответственно диэтиловый эфир *n*-(2-кето-3,3-диэтоксипропокси)-бензоил-*l*-глутаминовой к-ты (IX) и этиловый *n*-(2-кето-3,3-диэтоксипропокси)-бензойной к-ты (X) наряду с небольшим кол-вом *n*-карбэтоксифеноксиуксусной к-ты (XI). Взаимодействием IX или X с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином (XII), с последую-

щим гидролизом синтезируют соответственно N-(α-(2-амино-4-окси-6-птеридил)-*n*-анисоил)-*l*-глутаминовую к-ту (XIII) или α-(2-амино-4-окси-6-птеридил)-*n*-анисовую к-ту (XIV). При р-ции IX или X с 2,4,5,6-тетрааминопиримидином (XV) и последующим омылением получают соответственно N-(α-(2,4-диамино-6-птеридил)-*n*-анисоил)-*l*-глутаминовую к-ту (XVI) или α-(2,4-диамино-6-птеридил)-*n*-анисовую к-ту (XVII). Показано, что XIII, XIV, XVI и XVII являются антагонистами фолевой к-ты. На саркому 180, карциному крыс 256 Валькера и лимфосаркому крыс ингибиторного действия не оказывают. К смеси I (из 18 *г* *n*-ацетоксибензойной к-ты) и 24 *г* хлоргидрата II в 190 *мл* $C_2H_4Cl_2$ прибавляют р-р 22,2 *г* $(CH_3)_3N$ в 60 *мл* $C_2H_4Cl_2$ (20°), выход III 60%, т. пл. 75—76,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Кипячением (40 мин.) р-ра 10 *г* III и 3 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 200 *мл* абс. C_2H_5OH приготовляют IV, выход 8,2 *г*, т. пл 90—91° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{24}$ —14,4° (сп.). К плаву 332 *г* VII прибавляют 299 *г* V и нагревают в присутствии 1 *мл* пиридина при 155—160° 2 часа, выход VIII 73,5%, т. кип. 171—175°/0,6—0,65 *мм*, т. пл. 30—33,5° (из технич. гексана). Аналогично из 6,46 *г* IV и 3,2 *г* V при 135° получают 8,6 *г* маслообразного VI. К 275 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 1210 *мл* воды и 361 *мл* H_2SO_4 прибавляют 163 *г* VIII в 2 *л* C_6H_5Cl при 5—8°, выход X 75%. Выделено также небольшое кол-во XI, т. пл. 130—132,5°. Аналогично 8,6 *г* VI при окислении дают 6,6 *г* маслообразного IX. К смеси 0,42 *г* $NaOCOCH_3$ и 0,55 *г* дихлоргидрата XII прибавляют р-р 0,8 *г* X в 14,8 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают при 25° в атмосфере N_2 и в темноте 30 мин. и 20 мин. при 118—120°. Выделяют 0,58 *г* в-ва, которое омыляют 10% NaOH и подкисляют до pH 3, выход XIV 0,49 *г*, $\lambda_{макс}$ (0,1 н. NaOH) 257 *мμ*, 364 *мμ* (*E* 880, 224). Аналогично из 2,7 *г* IX приготовляют 1,57 *г* в-ва, омылением которого с NaOH получают 0,24 *г* XIII, $\lambda_{макс}$ (0,1 н. NaOH) 258, 364 *мμ* (*E* 889, 185). К смеси 6,36 *г* бисульфита XV и 120 *мл* 65%-ного C_2H_5OH при pH 3 прибавляют р-р 8,91 *г* X в 40 *мл* C_2H_5OH. После нагревания (90°, 2 часа) прибавляют 3 *мл* HCl, кипятят 15 мин. при 100°, доводят pH до 4,5 и выделяют 7,39 *г* продукта р-ции. Омыление 2 *г* этого в-ва 10%-ным NaOH приводит к 1,1 *г* неочищ. XVII, $\lambda_{макс}$ (0,1 н. NaOH) 256, 364 *мμ* (*E* 751, 200). Аналогично из 6,28 *г* IX получают 3,95 *г* масла, которое при омылении дает XVI, $\lambda_{макс}$ (0,1 н. р-р NaOH) 259, 368 *мμ* (*E* 729, 167).

Г. С.

3919. Образование пиримидоптеридинов при окислительной самоконденсации аминопиримидинов. Т е й л о р, Л у, Ф а л к о, Х и т ч и н г с (Pyrimidopteridines by oxidative self-condensation of aminopyrimidines. T a y l o r E. C., J r, L o u x H a r v e y M., F a l c o E l v i r a A., H i t c h i n g s G e o r g e H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2243—2248 (англ.)

Установлено, что малорастворимые флуоресцирующие окрашенные побочные продукты, образующиеся в ряде р-ций некоторых 4,5-диаминопиримидинов (I), являются смесью изомерных пиримидо-(5,4 *g*)-птеридинов (II) и пиримидо-(4,5 *g*)-птеридинов (III). Так, при пропускании воздуха через теплый водн. р-р 2,4,5,

IIа–в; IIIа, б

IIа R=R′=NH₂
IIб R=R′=OH
IIв R=OH, R′=NH₂
IIIа R=NH₂
IIIб R=OH

6-тетрааминопиримидина (IV) образуется смесь 2,4,5,7-тетрааминопиримидо-(5,4 *g*)-птеридина (IIа, главный изомер, желтый) и 2,4,6,8-тетрааминопиримидо-(4,5 *g*)-птеридина (IIIа — красный), разделение которых достигнуто благодаря их различной растворимости в CH_3COOH. Строение IIа доказано дезаминированием его в известные (РЖХим, 1955, 16472) 2,4,5,7-тетраоксипиримидо-(5,4 *g*)-птеридин (IIб) и 2-амино-4,5,7-триоксипиримидо (5,4 *g*)-птеридин (IIв). Доказательство строения IIIа основано на дезаминировании его в 2,4,6,8-тетраоксипиримидо-(4,5 *g*)-птеридин (IIIб), щел. распаде IIIб в 2,5-диаминопиразиндикарбоновую-3,6 к-ту (V) и декарбоксилировании V в 2,5-диаминопиразин (VI), а также метилировании IIIб CH_3J в 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-(1Н, 3Н, 5Н, 7Н)-пиримидо-(4,5 *g*)-птеридинтетрон (VII) и превращение VII в диамид-2,5-*бис*-(метиламино)-N-метил-N′-метилпиразиндикарбоновую-3,6 к-ты (VIII). Изучение УФ-спектров показало, что II имеют характерный $\lambda_{макс}$ 380—390 *мμ*, III — $\lambda_{макс}$ 430—450 *мμ*. Установлено, что в ряде случаев для превращения I в II и III необходим pH > 7. На основании полученных данных предложен механизм превращения. 20 *г* сульфата IV в 100 *мл* воды прибавлением 0,5 н. NaOH переводят в основание IV, через р-р которого при нагревании (48 час, ~100°) пропускают воздух, после охлаждения получают 6,6 *г* смеси IIа и IIIа, которую кипятят с 1 *л* лед. CH_3COOH, отсасывают из горячего р-ра желтый ацетат IIа (5,1 *г*), растворяют его в 0,1 н. HCl и разб. NH_4OH осаждают IIа (не темнеет при нагревании до 360°); фильтрат упаривают до 500 *мл* и через 12 час. получают ацетат IIIа (1,1 *г*), который растворяют в разб. CH_3COOH и аналогично IIа выделяют IIIа (также не темнеет до 360°). К р-ру 250 *мг* IIа в 40 *мл* 1 н. HCl прибавляют р-р 1,5 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды, нагревают (3 часа, ~ 100°) и получают IIб, который очищают переосаждением из 10%-ного NH_4OH разб. HCl. Аналогично при дезаминировании IIа эквимолярным кол-вом HNO_2 получают IIв. К р-ру 50 *мг* IIIа в 20 *мл* 1 н. HCl прибавляют р-р 150 *мг* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, нагревают (3 часа, ~100°), вновь прибавляют 150 *мг* $NaNO_2$ и после нагревания (12 час.) получают IIIб (не темнеет при нагревании до 360°). Смесь 7 *г* IIIб, 40 *мл* воды и 5 *мл* NaOH нагревают (170°, 3 часа) в стальной бомбе, отсасывают коричневый осадок, обрабатывают его (30 мин.) 0,1 н. NaOH, вновь фильтруют и после подкисления 6 н. HCl объединенных щел. р-ров получают V, выход 63%, т. разл. ~220°. Сублимация V дает VI. 10 *г* сульфата 4,5-диаминоурацила (IX) в 200 *мл* воды аналогично IV (pH 7) превращают в смесь IIб и IIIб с основанием IX, которое удаляют при обработке (15 мин.) смеси 1 н. HCl. Смесь 10 *г* IIIб, 100 *г* K_2CO_3, 300 *мл* абс. ацетона и 135 *мл* CH_3J кипятят 24 часа, прибавляют двойной объем воды, фильтруют и промывают VII разб. NH_4OH, выход 19%, после сублимации (200°, 0,5 *мм*), т. пл. 358—360°. Суспензию 1 *г* VII, 30 *мл* 1 н. NaOH и 5 *мл* спирта кипятят 3 часа и получают VIII, выход 34%, после сублимации (140°, 0,7 *мм*), т. пл. 253—254°.

Р. Г.

3920. Опыты по получению индолкарбазолов. Часть VII. Некоторые производные 5-амино-1-фенилбензтриазола. К а р т е р, К а т р и ц к и й, П л а н т (Experiments on the preparation of indolocarbazoles. Part VII. Some derivatives of 5-amino-1-phenylbenzotriazole. C a r t e r P. H., K a t r i t z k y A. R., P l a n t S. G. P.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 337—340 (англ.)

Описано получение ряда 5,6,7,8-тетрагидро-1′-арилтриазоло-(4′,5′—3,4)-карбазолов (I), а также 2-метил-1′-фенилтриазоло-(4′,5′—5,6)-хинолона-4 (II), 2-метил-6-(бензтриазолил-1)-хинолона-4 (III), 4-хлор-2-метил-(IV), 2-хлор-4-метил-1′-фенилтриазоло-(4′, 5′—5,6)-хинолина (V) и 5-хлор-1′-фенилтриазоло-(5′,4′—3,4)-акридина (VI). Для получения I конденсируют 1 *г*

5- амино-1-арилбензтриазола (VII, R′= H) с 0,6 *г* 2-оксициклогексанона в 5-(2-оксоциклогексил)-амино-1-арилбензтриазолы (VII, R′=$CH_2(CH_2)_3COCH$—), которые при нагревании с несколькими каплями конц. HCl образуют I. Для получения VII (R′= H) превращают производные 2-амино-4-нитродифениламина по известному методу (Fries, Empson, Liebigs Ann. Chem., 1912, **389**, 350) в 5-нитро-1-арилбензотриазолы, которые затем восстанавливают (Beretta, Gazz. chim. ital. 1925, **55**, 788) до VII (R′ = H). Получены (приведены т. пл. °C) VII (R′=H): R=*n*-ClC_6H_4, 170—171° (из водн. сп.); R=*o*-$CH_3OC_6H_4$, 149 (из водн. сп.); R=*м*-$CH_3OC_6H_4$, 108—109 (из сп.), R=*o*-$CH_3C_6H_4$, 93 (из сп.); VII (R′= =$COCH_3$, R=*o*-$CH_3C_6H_4$), 204 (из CH_3COOH); 2-амино-2′-метокси-4-нитродифениламин, 146—147 (из CCl_4); 1-*o*-метоксифенил-5-нитробензотриазол, 152—153 (из сп.), 2-амино-3′-метокси-4-нитродифениламин, 151—152 (из сп.), 1-*м*-метоксифенил-5-нитробензотриазол, 201 (из сп.). Получены следующие VII (R′=$CH_2(CH_2)_3COCH$—)(указаны R, т-ра р-ции в °C, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 132, 55, 169 (из циклогексанона), *n*-ClC_6H_4, 150, 53, 200—201 (из циклогексанона и сп.); *o*-$CH_3OC_6H_4$, 140, 55, 129—130 (из сп.); *м*-$CH_3OC_6H_4$, 145, 46, 178 (из сп.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 145, 45, 178—179 (из сп.); *o*-$CH_3C_6H_4$, 140, 51, 106—107 (из сп.). Получены следующие I; указаны R, т-ра р-ции в °C, выход в %, т. пл. в °C: C_6H_5, 145—150, 221—222 (из сп.); *n*-ClC_6H_4, 180, 70, 251—252 (из сп.); *o*-$CH_3OC_6H_4$, 150, 16, 193 (из сп.); *м*-$CH_3OC_6H_4$ 180, 30, 203—204 (из сп.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 170, 8, 245—246 (из сп.); *o*-$CH_3C_6H_4$, 160, 53, 226—227 (из сп.). 5 *г* VII (R′=H, R=C_6H_5) с 5 *мл* ацетоуксусного эфира и несколько капель конц. HCl (~20°, 12 час.) образуют 5,5 *г* этилового эфира β-(1-фенилбензотриазол-5-иламино)-кротоновой к-ты (VIII), т. пл. 127—128° (из сп.). Из 6 *г* VIII (265°, 5 мин.) получают 2,7 *г* II, т. разл. 325—335°. Из 1,2 *г* II, 10 *мл* $POCl_3$ и 2 *г* PCl_5 (кипячение 1,5 часа) получают 0,8 *г* IV, т. пл. 183—184° (из водн. сп.). Из 1-*n*-аминофенилбензтриазола получают этиловый эфир β-(*n*-бензтриазол-1-иланилино)-кротоновой к-ты, выход 66%, т. пл. 130° (из бзл.) и III, выход 45%, т. разл. 320—340° (из $C_6H_5NO_2$). 1,1 *г* VII (R′=H, R=C_6H_5) с 0,7 *г* ацетоуксусного эфира (180°, 2 мин.) образуют 1,2 *г* VII (R′=$COCH_2COCH_3$, R=C_6H_5, т. пл. 210° (разл.). Из 2,5 *г* последнего при кипячении 4 часа с 12 *мл* $POCl_3$, разбавлении 150 *мл* $CHCl_3$ и обработке 150 *мл* NH_4OH в течение 30 мин., получают 0,2 *г* V, т. пл. 180° (из сп. и петр. эф.). 5 *г* VII (R′=H, R=C_6H_5), 3,5 *г* *o*-ClC_6H_4COOH, 4,5 *г* K_2CO_3 в присутствии Cu кипятят 3 часа с 30 *мл* $C_5H_{11}OH$. После отгонки р-рителя и подкисления кипятят осадок 2 часа с 12 *мл* $POCl_3$, добавляют 150 *мл* $CHCl_3$ и смесь выливают в 500 *мл* NH_4OH с 300 *г* льда, получают 1,5 *г* VI, т. пл. 219—221° (из бзл.). При 200° получают полиморфную форму, т. пл. 229—230°. Часть VI см. РЖХим, 1953, 1692. С. Н.

3921. **Соли 2,3-дифенилентетразолия и получающиеся из них радикалы.** Ерхель, Фишер (2,3-Diphenylen-tetrazoliumsalze und daraus entstehende Radikale. Jerchel Dietrich, Fischer Hans), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 3, 216—231; Druckfehlerberichtigung, 1955, **591**, № 1/2 (нем.)

Показано, что при облучении р-ров 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида (Ia) дневным светом (ср. Chem. Ber., 1949, **82**, 195) образуется 2,3-дифенилен-5-фенилтетразолийхлорид (IIа). Однако при облучении спирт. р-ра УФ-светом получают наиболее высокие выходы IIа. Эта р-ция исследована на ряде в-в типа I. Применение тока N_2 и добавка небольшого кол-ва HNO_3 дают возможность переводить большие кол-ва I в фотопродукты типа II. При этом облучение продолжают до тех пор, пока при щел. восстановлении пробы с $Na_2S_2O_6$ красный формазан (III) будет образовываться только в небольшом кол-ве, дальнейшее облучение приводит к уменьшению выхода II. Легкость образования II зависит от заместителей в кольце тетразола. Найдено, что 2-дифенил-3,5-дифенилтетразолийхлорид, 2-(α-нафтил)-3,5-дифенилтетразолийбромид, 2-(β-нафтил)-3,5-дифенилтетразолийбромид, 2-(*n*-нитрофенил)-3,5-дифенилтетразолийхлорид, 5-фенил-2,3-ди-(*n*-нитрофенил)-тетразолийхлорид и 2,3,5-три-(*n*-метоксифенил)-тетразолийхлорид неспособны к р-ции фотодегидрирования. Гидрирование II в спирте над скелетным Ni приводит к соответствующим феназонам (ФА), по которым судят о чистоте полученных II. Так, 2-(*м*,*n*-дихлорфенил)-3,5-дифенилтетразолийнитрат (IV) и 2-(*м*-метоксифенил)-3,5-дифенилтетразолийнитрат (V) при фотореакции дают нечистые соединения типа II. Обработкой $Na_2S_2O_6$ II переводят в радикалы типа (VI). Однако для II (R = H, X = Cl), IIб удобнее применить Na_2SnO_2; IIб также и при гидрировании над скелетным Ni дает VIб. VI дают в р-ре C_6H_6 характерные окраски: VI (R = C_6H_5) — зеленую; VI, содержащие в дифениленовой группе — COOH, а также VI (R-алкил) — синюю. Радикалы, полученные из IV или 2-(*n*-хлорфенил)-3,5-дифенилтетразолийнитрата (VII) при длительном стоянии в р-ре C_6H_6 переходят в соединения, окрашенные в темнофиолетовый цвет и являющиеся, повидимому, продуктами димеризации. Эти димеры обработкой J_2 или к-тами удается перевести в II. VI (R = H) в р-ре и твердом виде постепенно превращается в желтый димер (VIII), устойчивый к к-там. Гидрирование VIII дает соответствующий ФА. Выход VI определен иодометрич. титрованием, а также измерена магнитная проницаемость (*p*) VI. Показано, что простейшие тетразольные производные этого типа при действии J_2 или Br_2 дают пергалогениды, являющиеся средствами галоидирования или дегидрирования. Р-р 5 *г* Iа в 500 *мл* водн. спирта (4 : 1) в присутствии 20 *мл* 2 н. HNO_3 облучают УФ-светом 24 часа в токе N_2. Остаток после упаривания р-рителя промывают *изо*-C_3H_7OH, получают IIв, выход 80%, т. пл. 322° (из сп.-эф.), ФА, т. пл. 154°. IIа (14 час.), выход 80%, т. пл. 360—361°. Аналогично из Iб через 8 час. приготовляют IIг, выход 42%, т. пл. 318° (из сп.-эф), ФА, т. пл. 154°; из I (R = H, X = Br) через 40 час. синтезируют II (R = H, X = NO_3), выход 69%, т. пл. 335° (разл., из сп.-эф.), ФА, т. пл. 154°. Обработкой р-ра 4 *г* *n*-толилгидразона *n*-толилальдегида в 40 *мл* пиридина и 60 *мл* спирта диазониевой солью (из 2 *г* *n*-толуидина) получают 2,4 *г* три-*n*-толилпроизводного III (IX), т. пл. 178° (из водн. ацетона). Дегидрирование IX с *изо*-$C_5H_{11}ONO$ и HCl (к-той) приводит к 2,3,5-*n*-толилтетразолийхлориду, выход 70%, т. пл. 221—223° (из сп.-этилацетата). Облучением последнего приготовляют 2,3-(5,5′-диметилдифенилен)-5-(4-толил)-тетразо-

а R = C_6H_5, X = Cl; б R = CH_3, X = Cl; в R = C_6H_5, X = NO_3; г R = CH_3, X = NO_3

лийхлорид (X) с т. пл. 285°. К р-ру 12 *г* N-*n*-хлорфенил-N′, C-дифенилформазона в 100 *мл* этилацетата при 45° прибавляют по каплям 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,42). Эфиром высаживают **VII**, выход 95%, т. пл. 224—225° (из сп.-этилацетата). Облучением **VII** (30 час.) синтезируют 2,3-(5-хлордифенилен)-5-фенилтетразолийнитрат (**XI**), выход 73%, т. пл. 291—292°, 3-хлорфеназон, т. пл. 211° (из сп.). Р-цией фенилгидразона бензальдегида (**XII**) с диазотированным *м*-хлоранилином получают N-*м*-хлорфенил-N′, C′-дифенилформазан (**XIII**), т. пл. 161—162°. 4 *г* **XIII** дегидрируют HNO_3 в этилацетате. Выделяют 2-(*м*-хлорфенил)-3,5-дифенилтетразолийнитрат (**XIV**), выход 90%, т. пл. 191—192° (из сп.-эф.). Облучением (15 час.) из **XIV** приготовляют 2,3-[4(6)-хлордифенилен]-5-фенилтетразолийнитрат (**XV**), выход 85%, т. пл. 289—291° (из сп.). Гидрирование 0,5 *г* **XV** над скелетным Ni дает 2-хлорфеназон, выход 90 *мг*, т. пл. 141—142° (из сп.). Взаимодействие **XII** и диазотированного *м,n*-дихлоранилина приводит к N-(*м,n*-дихлорфенил)-N′,C-дифенилформазану, т. пл. 157°. Последний дегидрированием HNO_3 в этилацетате переводят в **IV**, выход 94%, т. пл. 202—203° (из сп.-эф.). Облучением **IV** (60 час.) получают 2,3-[4,5(5,6)-дихлордифенилен]-5-фенилтетразолийнитрат (**XVI**), выход 40%, т. пл. 295° (разл., из сп.-этилацетата). Гидрирование **XVI** над скелетным Ni приводит к смеси 2,3- и 3,4-дихлорфеназонов с т. пл. 152—188°. Взаимодействием *м*-хлорфенилгидразона бензальдегида с диазотированным *м*-хлоранилином синтезируют N,N′-ди-(*м*-хлорфенил)-C-фенилформазан, т. пл. 160°. Дегидрированием его HNO_3 в этилацетате приготовляют 2,3-ди-(*м*-хлорфенил)-5-фенилтетразолийнитрат, выход 90%, т. пл. 185—186° (из сп.-эф.). Последний превращают облучением (40 час.) в 2,3-[4,4′(4,6′)-дихлордифенилен]-5-фенилтетразолийнитрат (**XVII**), выход 35%. т. пл. 272° (разл., из сп.-эф.). 0,3 *г* **XVII** при гидрировании над скелетным Ni дают 85 *мг* смеси, из которой выделяют 2,7-дихлорфеназон (**XVIII**), т. пл. 248° (из лед. CH_3COOH). **XVIII** получают также гидрированием над скелетным Ni 2,2′-динитро-4,4-дихлордифенила. Дегидрированием N-(*м*-метоксифенил)N′, C-дифенилформазана, т. пл. 131—132° (из сп.-ацетона), переводят в **V**, выход 90%, т. пл. 185—187° (из сп.-эф). Облучение **V** (80 час.) приводит к 2,3-[4(6)-метоксидифенилен]-5-фенилтетразолийнитрату (**XIX**), выход 40%, т. пл. 226—230° (из сп.-этилацетата). Гидрированием 80 *г* **XIX** над скелетным Ni приготовляют 21 *мг* смеси 2- и 4-метоксифеназонов с т. пл. 130—142° (из водн. сп.). N-(*n*-карбоксифенил)-N′,C-дифенилформазан, т. пл. 211° (из сп.), при обработке бромсукцинимидом в этилацетате дает 2-(*n*-карбоксифенил)-3,5-дифенилтетразолийбромид, выход 80%, т. пл. 241° (из сп.-этилацетата). Облучением (24 часа) из него синтезируют 2,3-(5-карбоксидифенилен)-5-фенилтетразолийбромид (**XX**), выход 65%, т. пл. 374° (разл., из пиридина-эф.). 0,7 *г* **XX** в р-ре 30 *мл* 0,1 н. NaOH гидрируют над скелетным Ni, получают 0,15 *г* феназонкарбоновой-3 к-ты (**XXI**), т. пл. 362° (из водн. сп.). Декарбоксилированием ее с Cu-порошком приготовляют ФА, т. пл. 154°. Дегидрирование N-(*n*-карбэтоксифенил)-N′,C-дифенилформазана, т. пл. 144° (из сп.), в этилацетате с помощью HNO_3 приводит к 2-(*n*-карбэтоксифенил)-3,5-дифенилтетразолийнитрату, выход 90%, масло. Облучением (8 час.) его УФ-светом получают 2,3-(5-карбэтоксидифенилен)-5-фенилтетразолийнитрат (**XXII**), выход 83%, т. пл. 313—314° (из сп.-эф.). 1 *г* **XXII** при гидрировании в CH_3OH над скелетным Ni дает метиловый эфир **XXI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 179° (из водн. сп.). К р-ру 150 *мг* **IIг** в 20 *мл* воды прибавляют 25 *мл* C_6H_6, 3 *мл* 2 н. NaOH и избыток Na_2SnO_2, слой C_6H_6 промывают 1%-ным р-ром $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме при 40°, получают **VI** ($R = CH_3$), выход 72%, т. пл. 125—127°, $\lambda_{макс}$ 610 *мμ*, $p \sim 1000 \cdot 10^{-6}$. Гидрированием **IIг** в воде над скелетным Ni также получают **VI** ($R = CH_3$), выход 92%. Восстановлением **II** (R = H, X = Br) Na_2SnO_2 синтезируют **VI** (R = H), выход 75%, т. пл. 119—122°, $\lambda_{макс}$ 625 *мμ* $p = 1060 \cdot 10^{-6}$. При восстановлении с $Na_2S_2O_6$ выход 45%. Этот радикал при хранении переходит в **VIII**, т. пл. 206—207° (из сп.). Гидрированием над скелетным Ni в CH_3OH или обработкой $Na_2S_2O_6$ в C_2H_5OH **VIII** переводят в феназон. Действием Na_2SnO_2 на 20 *мг* **X** синтезируют 2,3-(5,5′-диметилдифенилен)-5-(4-толил)-тетразолий-радикал, выход 13 *мг*. Аналогично из **XI** приготовляют 2,3-(5-хлордифенилен)-5-фенилтетразолий-радикал, выход 60%, т. пл. 310° (разл., из бзл.-бнз.), $\lambda_{макс}$ 690 *мμ*, $p = 1460 \cdot 10^{-6}$; из **XV** обработкой $Na_2S_2O_6$ синтезируют 2,3-[4(6)-хлордифенилен]-5-фенилтетразолий-радикал, выход 78%, т. пл. 193—196° (из бзл.-бнз.), $\lambda_{макс}$ 680, 505 *мμ*, p-$1090 \cdot 10^{-6}$. **XVI** дает 2,3-[4,5-(или 5,6)-дихлордифенилен]-5-фенилтетразолий-радикал, выход 55%, т. пл. 375°, $\lambda_{макс}$ 538, 570 *мμ* p-$950 \cdot 10^{-6}$. Этот радикал при стоянии дает димер. Взаимодействие **XVII** с $Na_2S_2O_6$ приводит к 2,3-[4,4′ (или 4,6′)-дихлордифенилен]-5-фенилтетразолий-радикалу, выход 59%, т. пл. 172—175° (разл., из бзл.-бнз.), $p = 1090 \cdot 10^{-6}$. Аналогично из **XIX** синтезируют 2,3-[4 (или 6)-метоксидифенилен]-5-фенилтетразолий-радикал, выход 55%, т. пл. 129—139°, $\lambda_{макс}$ 650 *мμ* $p \sim 1000 \cdot 10^{-6}$, из **XX** получают водн. р-р 2,3-(5-карбоксидифенилен)-5-фенилтетразолий-радикала, который не удалось выделить в виде соли; **XXII** дает 2,3-(5-карбэтоксидифенилен)-5-фенилтетразолий-радикал, выход 60%, т. пл. 143—146°, $\lambda_{макс}$ 715 *мμ*, $p = 1205 \cdot 10^{-6}$; из **IIв** получают 2,3-дифенилен-5-фенилтетразолий-радикал, выход 75%, т. пл. 160—161°, $\lambda_{макс}$ 500, 660 *мμ*, $p = 1300 \cdot 10^{-6}$. Р-цией 10 *г* *n*-метоксифенилгидразона *n*-метоксибензальдегида с диазотатом (из 5 *г* анизидина) приготовляют N, N′, C-три-(*n*-метоксифенил)-формазан (**XXIII**), выход 9,5 *г* т. пл. 140° (из ацетона CH_3OH). Аналогично из 12 *г* *n*-нитрофенилгидразона бензальдегида и 7 *г* *n*-нитроанилина получают 13 *г* N′,N-ди-(*n*-нитрофенил)-C-фенилформазан (**XXIV**), т. пл. 222° (из ацетона). Дегидрированием **XXIII** с помощью изоамилнитрита — HCl (к-ты) в этилацетате синтезируют 2,3,5-три-(*n*-метоксифенил)-тетразолийхлорид, выход 82%, т. пл. 168° (из сп.-этилацетата). Аналогично **XXIV** с помощью бромсукцинимида переводят в 2,3-ди-(*n*-нитрофенил)-5-фенилтетразолийбромид, выход 85%, т. пл. 195° (из сп.-этилацетата). Водн. р-р **Iа** обрабатывают 5%-ным р-ром J_2 в р-ре KJ. Выпадает периодид **I** ($R = C_6H_5$, X = J). выход 69%, т. пл. 137° (из сп.). Аналогично **Iа** переходит в пербромид **I** ($R = C_6H_5$, X = Br), выход 87%, т. пл. 134° (из CH_3OH); **IIг** дает периодид **II** ($R = CH_3$, X = J), выход 90%, т. пл. 211—213° (из сп.); пербромид, выход 94%, т. пл. 225—227° (из сп.); из **I** ($R = CH_3CO$, X = Cl) синтезируют пербромид **I** ($R = CH_3CO$, X = Br), выход 85%, т. пл. 165° (из CH_3OH). Дегидрирование N,N′-дифенил-C-бензилформазана с бромсукцинамидом в этилацетате приводит к **I** (R-$C_6H_5CH_2$, X = Br), выход 92%, т. пл. 194—195° (из сп.-этилацетата). Последний дает пербромид, выход 78%, т. пл. 124° (из сп.). В статье приведены кривые УФ-спектров полученных **I** и **II**. Г. С.

3922. Нитрофураны, обладающие химиотерапевтическим действием. I. Некоторые производные 3-амино-2-оксазолидона. Гевер, О'Киф, Дрейк, Эбэтино, Мэйкелс, Хейс (Chemotherapeutic nitrofurans. I. Some derivatives of 3-amino-2-oxazolidone. Gever Gabriel, O'Keefe Charles, Drake Gordon, Ebetino Frank, Michels Julian, Hayes Kenyon), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2277—2281 (англ.)

Ряд 3-амино-2-оксазолидонов (Iа—и) получен циклиза-

цией 2-(2-оксиалкил)-семикарбазидов $H_2NN(CH_2CHOHR)CONH_2$ (IIa R=CH_3, IIб R=H) конденсацией β-гидразиноспиртов с производными H_2CO_3, а также каталитич. или электровосстановлением 3-нитро-2-оксазолидонов (IIIa — в). На основе I получены разные производные 5-нитро-2-ацетилфурана (IVa — р).

R—N—R″ I а-и R″=NH_2; III а-в R″=NO_2; NO_2—фурил—C(R)=NN— IV а-о

Г Ia R=R′=H; б R=H, R′=CH_3; в R=CH_3, R′=H; г R=C_6H_5, R′=H; д R=H, R′=C_6H_5; е R=C_2H_5, R′=H; ж R=H; R′=C_2H_5; з R=R′=CH_3; и R=CH_2OH, R′=H; IIIa R=R′=H; б R=$(CH_3)_2$, R′=H; в R=H, R′=CH_2Cl; IVa R=R′=H, R″=CH_3; б R=R′=R″=H; в R=R″=H, R′=$(CH_3)_2$; г R=R′=H, R″=CH_2Cl; д R=R″=H, R′=CH_3; е R=R″=H, R=н-C_4H_9; ж R=R′=H, R″=н-C_4H_9; з R=R′=H, R″=CH_2OH; и R=R′=H, R″=C_2H_5; к R=H, R′=R″=CH_3; л R=R″=H, R′=C_2H_5; м R=CH_3, R′=R″=H; н R=R″=CH_3, R′=H; о R=C_2H_5, R′=R″=H

Полученный из 1-гидразинопропанола-2 (V) и KCNO хлоргидрат IIa с 5-нитрофурфуролом (VI) дает 2-(2-оксипропил)-семикарбазон VI (VII), наряду с которым выделен также IVa. IVб получают из 2-гидразиноэтанола (VIII) через IIб. Каталитич. гидрирование IIIa и IIIб ведет соответственно (после обработки VI) к IVa и IVв; при электровосстановлении IIIa, б, в соответственно получены IVa, в, г, причем побочным продуктом является 2-оксазолидон (IX). I получены взаимодействием соответствующих II с $(C_2H_5O)_2CO$, причем большинство I выделяли обработкой VI. Р-ция IIб с $ClCOOC_2H_5$ дает Ia, та же р-ция в присутствии C_6H_5CHO ведет к образованию N-бензилиден-3-амино-2-оксазолидона (X); при действии $COCl_2$ на 2-оксиэтилгидразон ацетона (XI) получен IVб. Из Ia и Iб с 5-нитро-2-фурилакролеином получены соответственно XII и XIII. При обработке X диацетатом VI выделен IVб. В р-цию с Ia вступают также метил- и этил-5-нитро-2-фурилкетоны. Соответствующие IV получены при взаимодействии Iб с VI и XII, а также I с VI. Обработка IV и $SOCl_2$ приводит к IVг. Р-р 58 *г* V в 300 *мл* воды доводят до pH7 20%-ной HCl, добавляют 60*г* KCNO в 75 *мл* воды, оставляют на 3 дня, подкисляют HCl, получая 590 *мл* р-ра хлоргидрата IIa; к 90 *мл* р-ра добавляют 60 *мл* воды и р-р 10 *г* VI в 20 *мл* спирта, выход VII 7,9 *г*, т. пл. 195—196° (из диоксана), растворимость 0,6 *г/л* при 25°, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 3850 и 2700 А (Е 16100 и 12400); 360 *мл* р-ра упаривают при 15 *мм* до клейкой массы, растворяют в 150 *мл* воды, обрабатывают 10 *г* VI в 15 *мл* воды, осадок кипятят в 100 *мл* диоксана, из фильтрата выделяют 7 *г* VII, осадок (5 *г*) представляет собой IVa, т. пл. 255° (из диоксана); IVa выделяют также при кипячении (4 часа) сильнокислого р-ра VII (с последующей обработкой VI). Смесь 38 *г* VIII в 200 *мл* воды и 40,5 *г* KCNO в 200 *мл* воды оставляют на 44 часа, нейтрализуют конц. HCl, воду удаляют в вакууме при ~20°, из сухого остатка горячим абс. спиртом извлекают IIб, выход 31%, т. пл. 110° (из абс. сп.), хлоргидрат, т. пл. 156°. Р-р 10 *г* хлоргидрата IIб в 150 *мл* воды + 50 *мл* конц. HCl кипятят 15 мин. и обрабатывают 5 *г* VI в 100 *мл* спирта, выход IVб 3 *г*, т. пл. 255° (из CH_3NO_2); при замене VI на C_6H_5CHO получают X, т. пл. 142°. Все III получают нитрованием соответствующих 2-оксазолидонов (Franchimont A., Lublin A., Recueil trav. chim., 1902, **21**, 45), т. пл. IIIб 124° (из сп.). Восстановление III ведут при 1—3 *ат* и низкой т-ре над PtO_2 в кислой среде; сравнительные выходы Ia с 1 н. HCl, 1 н. H_2SO_4, 1 н. $(COOH)_2$, 15%-ной CH_3COOH и водой в качестве р-рителей при 25°—17, 10, 6, 5, 2 и 0% соответственно; выходы Ia в 1 н. HCl при 50, 30, 24 и 2° следующие: 5, 12, 17 и 55%; Ia обрабатывают VI, получают IVб. Суспензию 8 *г* IIIб в 90 *мл* 1 н. HCl гидрируют при ~20° над 0,3 *г* PtO_2, после удаления непрореагировавшего IIIб фильтрат обрабатывают VI, выход IVв 67%; аналогично получают N-бензилиден-3-амино-4,4-диметил-2-оксазолидон, т. пл. 77,5—78,5°. 5 *г* IIIa в 160 *мл* 10%-ной H_2SO_4 восстанавливают электролитически (Hg — катод, Pb — анод, анолит — 10%-ная H_2SO_4, 0,2 *а/см*^{2}, 1 час, 5—10°), к католиту добавляют р-р 5,5 *г* VI в 15 *мл* спирта, выход IVв 43%; из обработанного эфиром и подщелоченного содой фильтрата после упаривания досуха горячим $CHCl_3$ извлекают IX, выход до 50%, т. пл. 87—88° (из бзл.). Аналогично восстанавливают в соответствующие I (удлинив время р-ции) IIIв и IIIб с выходами 20 и 45%. Смесь 0,08 моля CH_3ONa в 25 *мл* CH_3OH, 0,63 моля VIII и 0,74 моля $(C_2H_5O)_2CO$ кипятят 3 часа, разбавляют 375 *мл* спирта, подкисляют 25 *мл* конц. HCl и добавляют р-р 75 *г* VI в 750 *мл* спирта, выход IVб 79%. Выходы I, выделенных в виде IV (перечисляются I, выход в %): б, 70; в, 36; г, 46; д, 42; е, 62; ж, 20; з, 45, оксалат, т. пл. 125—126° (из сп.); и, 34. К р-ру 0,13 моля VIII в 48 *мл* воды добавляют (26—29°, 30 мин.) 0,14 моля C_6H_5CHO в 40 *мл* спирта, затем 41,7 *г* CH_3COONa и приливают (20—22°, 80 мин.) 0,18 моля $ClCOOC_2H_5$, перемешивают 15 мин., добавляют 7,4 *г* NaOH в 50 *мл* воды и через 1 час выделяют X, выход 90%, т. пл. 143—145° (из сп.). В р-р 0,11 моля XI (из 50 *г* ацетона и 29 *г* VIII, выход 42 *г*, т. кип. 107—108°/10 *мм*) в 100 *мл* ацетона пропускают 0,081 моля $COCl_2$ (20—25°, 20 мин.), через 2 часа избыток ацетона удаляют в вакууме, остаток растворяют в 200 *мл* теплой воды, к фильтрату приливают р-р 0,11 моля VI в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH, выход IVб 62%, т. пл. 255°. Смесь 21,2 *г* X, 212 *мл* воды, 8,9 *г* H_2SO_4 и 30,1 *г* диацетата VI перегоняют с паром 90 мин., к остатку добавляют 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH, кипятят несколько минут и выделяют IVб, выход 93%. В некоторых случаях IV получают нагреванием I с VI в 30%-ной CH_3COOH или в абс. спирте в присутствии J_2; получены следующие IV (перечисляются IV, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ*, $E_{макс}$): а, 255; 365, 16400; б, 255, 367, 16800; в, 151—153, 367,5, 16000; г, 196—197, 364, 16200; д, 200, 367,5, 16200; е, 151, 367,5, 16500; ж, 194, 367,5, 17200; з, 242—243, 367, 15300; и, 215—216, 367,5, 17300; к, 143—144, 365; 17000; л, 142—143, 367,5, 16500; м, 133, 350, 10600, н, 120—122, 350, 11200; о, 102, 345, 10300; аналогичные данные для XII: 268—269, 395, 22100 и XIII: 258—259, 395, 22200. К смеси 22 *г* IVз и 400 *мл* $CHCl_3$ добавляют 20 *мл* пиридина и (100 мин.) 62 *мл* $SOCl_2$, через 12 час. реакционную массу выливают в 2 *л* воды и собирают IVг, выход 85%. С. Г.

3923. Нитрофураны, обладающие химиотерапевтическим действием. II. Образование и некоторые реакции производных 3-амино-2-иминооксазолидина. Хейс, Эбэтино, Гевер (Chemotherapeutic nitrofurans. II. The formation and some reactions of derivatives of 3-amino-2-iminoöxazolidine. Hayes Kenyon, Ebetino Frank, Gever Gabriel), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2282—2283 (англ.)

2-(2-Оксиалкил)-семикарбазоны 5-нитрофурфурола (I) (см. сообщение I реф. 3922) при действии $SOCl_2$ переходят в хлоргидраты N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-амино-2-иминооксазолидинов (IIa — г), которые легко выделяют свободные основания (IIIa — г). Обработка II HNO_2 или гидролиз II или III разб. H_2SO_4 ведет к соответствующим N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-амино-2-оксазолидонам (IVa — г). Наряду с хлоргидратами III получены также сульфаты и β-нафталинсульфонаты III. Полученный при

действии $SOCl_2$ на 2-(2-оксиэтил)-семикарбазон 5-нитрофурфурола (V) IIa переведен в IIIa, а также в IVa. Обработка $SOCl_2$ 2-(2-оксиэтил)-семикарбазона β-(5-нитро-2-фурил)-акролеина (VI) дает хлоргидрат N-β-(5-нитро-2-фурил)-акрилаль-3-амино-2-иминооксазолидина (VII), вы-

O_2N–(фурил)–CH=N–N(оксазолидин: X=, R', R)

II X = NH·HCl, III X = NH, IV X = O; а R = R' = H; б R = H, R' = CH_3; в R = H, R' = н-C_4H_9; г R = CH_3, R' = H

деленное из последнего свободное основание (VIII) с разб. к-той образует N-β-(5-нитро-2-фурил)-акрилаль-3-амино-2-оксазолидон (IX) с примесью VI. К нагретой до 40° суспензии 2,32 *кг* V в 7 *л* абс. C_6H_6 приливают 4,9 *кг* $SOCl_2$ в 5 *л* C_6H_6 (пенообразование), по окончании бурной р-ции смесь нагревают 1 час при 55—65° и выделяют IIa, выход 96%, т. пл. 190° (разл.), $\lambda_{макс}$ 355 *мμ* (ε 17000). IIIa осаждают из конц. водн. р-ра IIa 10%-ным р-ром соды, т. пл. 170—171° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 356 *мμ* (ε 16 200), сульфат, т. пл. 203° (разл.), $\lambda_{макс}$ 355 *мμ* (ε 16 000), β-нафталинсульфонат, т. пл. 222—224°, $\lambda_{макс}$ 355 *мμ* (ε 16 000). К профильтрованному и охлажд. до 5—7° р-ру 900 *г* IIa в 10 *л* воды приливают 1,5 *л* лед. CH_3COOH и добавляют (30 мин.) 3,4 *кг* $NaNO_2$, через 4 часа отфильтровывают IVa, выход 60%, т. пл. 253—256° (из лед. CH_3COOH); р-р 1,8 *кг* IIa в 38 *л* воды нагревают (90—100°, 1,5 часа) и при 70° центрифугируют, выход IVa 49%, из охлажд. до 10° маточного р-ра выделяют V (32%). 41,6 *г* VI быстро обрабатывают 250 *мл* $SOCl_2$ и через 12 час. выделяют VII, выход 100%, т. пл. 229° (разл.). VIII получают обработкой водн. р-ра VII р-ром соды до pH 9, выход 82,5%, т. пл. 182° (из абс. сп.), $\lambda_{макс}$ 392,5 *мμ* (ε 22100). Р-р 28 *г* VIII в 1250 *мл* воды + 13 *мл* конц. HCl кипятят 30 мин., выпавший осадок отфильтровывают от горячего р-ра и с фильтратом повторяют то же самое до окончания образования осадка при кипячении 30 мин.; собранный сырой продукт (23,2 *г*) — смесь IX и VI — обрабатывают $SOCl_2$ в C_6H_6, переводя VI в VII; после 4 циклов этого процесса выход IX 72%, т. пл. 270° (разл., из CH_3NO_2). Аналогичным образом получены (перечисляются т. пл., $\lambda_{макс}$, $\varepsilon_{макс}$): IIIб, 170—173, 356, 15 600; IIв, 139—140, 355, 17 000; IIг, 202—203, 355, 16 700. С. Г.

3924. Нитрофураны, обладающие химиотерапевтическим действием. III. N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-аминотетрагидро-1,3-оксазинон-2. Хейс (Chemotherapeutic nitrofurans. III. N-(5-nitro-2-furfurylidene)-3-aminotetrahydro-1,3-oxazine-2-one. Hayes K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2333—2334 (англ.)

Взаимодействием 3-гидразинопропанола-1 (I) с $(C_2H_5O)_2CO$ в присутствии CH_3ONa получен 3-аминотетрагидро-1,3-оксазинон-2, последний без выделения из реакционной смеси действием 5-нитрофурфурола (II) переведен в N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-аминотетрагидро-1,3-оксазинон-2 (III). Р-р CH_3ONa (из 1,5 *г* Na и 15 *мл* CH_3OH) добавляют к смеси 1 моля I и 1,27 моля $(C_2H_5O)_2CO$, кипятят 2 часа, отгоняя образующийся спирт через 50-*см* дефлегматор, остаток нагревают при 85° с 600 *мл* 3%-ной HCl, смешивают с р-ром 0,75 моля II в 300 *мл* горячего спирта и выделяют III, выход 46%, т. пл. 267,5° (из CH_3NO_2), т. возг. выше 220°, растворимость в воде при 25° 80 *мг/л*, $\lambda_{макс}$ (2%-ный водн. р-р диметилформамида) 366 *мμ* (ε 16500). С. Г.

3925. Полициклические четвертичные соли аммония. III. Блик, Хотеллинг (Polycyclic quaternary ammonium salts. III. Blicke F. F., Hotelling Eric B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5099—5103 (англ.)

Для испытания в качестве гипотенсивных средств получены бициклические $(CH_2)_x{>}N^+{<}(CH_2)_yA^-$ (I, x = 4, 5, 6; y = 4, 5, 6, 7, 8), трициклические (II, x = 6, 7, 8), спирочетвертичные соли аммония и некоторые соли 4,4'-бипиперидилия (III), (IV, x = 4,5), Соли типа I получены по методу Брауна (Ber., 1906, **39**, 4347; Ber., 1916, **49**, 966) тремя путями (A, B, C) конденсацией полиметилениминов или морфолина (V) с полиметиленбромидами. В некоторых солях I в полиметилениминогруппах имеются CH_3-заместители. Соли

$C_6H_4(CH_2)_2N^+{<}(CH_2)_xA^-$ II

$RR'N^+$–(бипиперидил)–N^+RR' $2A^-$ III

$(CH_2)_x{>}N^+$–(бипиперидил)–$N^+{<}(CH_2)_x$ $2A^-$ IV

II получены по методу Шольтца (Ber., 1891, **24**, 2402; Ber., 1898, **31**, 414) р-цией *о*-ксилиленбромида с полиметилениминами. Соли III и IV получены из 4,4'-бипиридила (VI). Каталитич. восстановление дибромметилата VI дает дибромгидрат N,N'-диметил-4,4'-бипиперидина (VII). Основание VII р-цией с метил- или аллилбромидами переходит в дибромид III. Каталитич. восстановление дихлоргидрата VI дает 4,4'-бипиперидин (VIII), который с полиметиленбромидами дает дибромиды типа IV. Соли типа I в небольшой степени понижают, типа II — повышают кровяное давление, III и IV — не активны. Метод A. В кипящую смесь 0,2 *г* тетраметиленбромида, 0,2 моля NaOH и 200 *мл* воды добавляют 30 мин. 0,2 моля гексаметиленимина, перемешивают еще 30 мин., охлаждают и добавляют 100 *мл* охлажденного льдом 40% NaOH. Все извлекают $CHCl_3$, добавлением эфира осаждают бромид N,N-гексаметиленпирролидиния (VIII), выход 93%, т. пл 259—260° (разл.; переосаждение из сп. эфиром). Метод B. Смесь 0,1 моля гептаметиленимина, 0,1 моля пентаметиленбромида и 0,1 моля NaOH в 100 *мл* воды обрабатывают аналогично методу A. При добавлении 50 *мл* 40% NaOH выпадает масло, которое вскоре застывает. Его отфильтровывают, промывают ацетоном. Выход бромида N,N-гептаметиленпиперидиния 72%, т. пл. 266—268° (разл.; *изо*-C_3H_7OH). Метод C (применен для спиро-четвертичных солей аммония с 7-членным циклом). К смеси 0,1 моля гексаметиленбромида, 0,125 моля NaOH в 1 *л* изопропилового спирта при 60° добавляют 2 часа 0,1 моля р-ра пирролидина в 100 *мл* изопропилового спирта, перемешивают 15 час. при 60°, охлаждают, упаривают до 50 *мл*. Горячий р-р фильтруют, охлаждают, получают бромид N,N-гексаметиленпирролидиния (41% теорет.), т. пл. 261—263° (из *изо*-C_3H_7OH), который переведен в хлорид, 43 *мл* 0,995 н. спирт.р-ра KOH добавляют к р-ру 0,0429 моля бромида VIII в 50 *мл* абс. спирта. KBr отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме до 20 *мл* и добавляют 50 *мл* абс. эфира. Р-р фильтруют и нейтрализуют эфиром, насыщенным HCl. Выход хлорида N,N-гексаметиленпирролидиния 3,0 *г*, т. пл. 266—267° (разл.). Из хлорида в водн. р-ре обычным путем получены хлороплатинат и хлораурат. Пикрат VIII получен из бромида VIII. Получены соли I (перечисляются: x, y, A^-, (метод получения), т. пл., выход в %): 4,4, бромид, (A), 250—252° (разл.; гигроскопич.), 55; 4,4, хлорид, 277—279° (разл.; гигроскопич.), —; 4,4, хлораурат, 254—256° (разл.), —; 4,4, хлорплатинат, 236—238° (разл.), —; 4,5, бромид, (A), 248—250° (разл.; гигроскопич.), 98; 4,5 хлорид, 279—280° (разл.; гигроскопич.), —; 4,5, иодид, 188—189° (разл.; гигроскопич.), —; 4,5, нитрат, 131—132° (разл.; гигроскопич.), —; 4,5, хлораурат, 234—235° (разл.), —; 4, 5, хлорплатинат, 221—222° (разл.), —; 4, 5 (2 — CH_3), бромид, (A), 294—295° (разл.; гигроскопич.), 91; 4,5 (2 — CH_3),

пикрат, 274—277°, —; 4,5 (3 — CH_3), бромид, (В), 276—277°, 61; 4,5 (3 — CH_3), пикрат, 166—168°, —; 4,5 (4 — CH_3), бромид, (А), 211—213°, 50; 4,5 (4 — CH_3), пикрат, 140—142°, —; 4,6, бромид, А, 259—260° (разл.), 93; 4,6, хлорид, 266—267° (разл.),—; 4,6, хлораурат, —, 4,6, хлороплатинат, 245—246° (разл.), —; 4,6 (2—CH_3), бромид, (А), 209—211°, 93; 4,6 (2 — CH_3), пикрат, 191—194°, —; 4,6 (4 — CH_3), бромид, (В), 263—264° (разл.), 42; 4,6 (4 — CH_3), пикрат, 104—106°, —; 4,7, бромид, (В), 253—255°, 62; 4,7, пикрат, 154—156°, —; 4,8, бромид, (А), 236—238°, 74; 4,8, пикрат 124—126°, —; 5,5 бромид, (В), 311—312° (разл.), 93; 5,5, хлорид, 310—311° (разл.), —; 5,5, хлораурат, —; 5,5, хлороплатинат, 249—250° (разл.), —;5,5 (2 — CH_3), бромид, (А), 248—250°, 80; 5,5 (2 — CH_3), пикрат, 227—229°,—; 5,5 (3—CH_3), бромид, (В), 321—322° (разл.), 31; 5,5 (3—CH_3), пикрат, 140—141°, —; 5,5 (4 — CH_3), бромид, (В), 313—314° (разл.), 83; 5,5 (4 — CH_3), пикрат, 130—132°, —; 5,6, бромид, (В), 277—278° (разл.), 81; 5,6, хлорид, 270—272° (разл.), —; 5,6, хлораурат, т. пл. неопред., —; 5,6, хлороплатинат, 246—247° (разл.), —; 5,6 (2 — CH_3), (В), бромид, 215—217°, 50; 5,6 (2 — CH_3), пикрат, 141—144°, —; 5,6 (4 — CH_3), бромид, (А), 281—282° (разл.), 82; 5,6 (4—CH_3), пикрат, 88—90°, —; 5,7, бромид, (В), 266—268° (разл.), 72; 5,7, пикрат, 136—138°, —; 5,8, бромид, (А), 247—248°, 85; 5,8, пикрат, 94—95°, —; 6,6, бромид, (С), 281—282° (разл.), 48; 6,6 пикрат, 147—149°, —; 6,6 (4—CH_3), бромид, (С), 280—282° (разл.), 42; 6,6 (4 — CH_3), пикрат, 91—93°, —; 6,7, бромид, (С), 276—277° (разл.), 24; 6,7, пикрат, 125—127°; 6,8, бромид, (С), 263—264° (разл.), 11; 6,8, пикрат, 134—135°.

Соли **I** типа $[(CH_2)_x{>}\overset{+}{N}CH_2CH_2OCH_2CH_2]A^-$ (перечисляются *x*, A^-, в скобках метод получения, т. пл., выход в %): 4, бромид, (В), 199—201°, 20; 4, пикрат, 241—242°, —; 5, бромид, (В), 235—238°, 20; 5, пикрат, 221—223°, —. В кипящую смесь 119 *г* $SOCl_2$ и 200 *мл* бензола прикапывают 129 *г* N-(γ-оксипропил)-пирролидина, кипятят 1 час. Из охлажденного р-ра выпадает гидрохлорид N-(γ-хлорпропил)-пирролидина (**IX**), т. пл. 139—141° (гигроскопич.). Основание **IX**, т. кип. 88—89°/22 *мм*. Из **IX** не удалось получить хлорид N,N-триметиленпирролидина. Получены соли **II** аналогично методу (С) (перечисляются *x*, A^-, т. пл., выход %): 6, бромид, 240—242° (разл.; переосаждение из воды *изо*-C_3H_7OH и эф.), 44; 6, пикрат, 135—137° (переосаждение из ацетона водой), —; 7, бромид, 208—210° (переосаждение из воды *изо*-C_3H_7OH и эф.), 63; 7, пикрат, 135—137° (из ацетона водой), —; 8, бромид, 204—206° (из ацетона водой), 60; 8, пикрат,140—142°,—. Дибромид N,N′,N,N′-диэтилендипирролидиния получают аналогично методу (В) из пиперизина и тетраметиленбромида, выход 24%, т. пл. 344—345° (разл.). Суспензию 15,3 *г* дибромметилата **VI** в 75 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 0,7 *г* PtO_2 при 35 *атм* и 65°. Катализатор отфильтровывают, отгоняют CH_3COOH, остаток растворяют в воде, добавляют щелочь до сильно щел. р-ции. Выпадающий осадок извлекают $CHCl_3$. Перегонкой получают **VII** (84%), т. кип. 137—138°/14 *мм*, т. пл. 54—55°, дихлоргидрат, т. пл. 312—314° (разл.). К р-ру 3 *г* **VII** в 20 *мл* CH_3OH добавляют 3,7 *г* бромистого аллила. Через 24 часа добавляют сухой эфир, получают **III** (R = CH_3, R′=$CH_2CH{=}CH_2$, A′=Br) (76%), т. пл. 246—248° (разл.; из водн. р-ра добавлением *изо*-C_3H_7OH и ацетона). К р-ру 4 *г* **VII** в 25 *мл* абс. спирта добавляют 9,5 *г* CH_3Br. Через 24 часа при комнатной т-ре (в ампуле) получают **III** (R= =R′= CH_3, A′=Br), выход 100%, т. пл. ~360° (из водн. р-ра переосаждают изопропил. сп.). **VIII** получен с выходом 78% гидрированием **VI** над PtO_2; дихлоргидрат **VIII**, т. пл. ~360° (**IV**) (*x*= 4, A′= Br), получен по методу (В), выход 48%, т. пл. 328—329° (разл.), аналогично получен **IV** (*x* = 5, A′= Br), выход 40%, т. пл. 356—357° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 34523. М. Р.

3926. **2,3-Дигидро-3-оксобенз-1,4-оксазины.** **Лаудон, Огг** (2:3-Dihydro-3-oxobenz-1 : 4-oxazines. Loudon J. D., Ogg J.), J. Chem. Soc., 1955, March, 739—744 (англ.)

Описано получение 2,3-дигидро-3-оксобенз-1,4-оксазинов и некоторых оксиоксиндолов, а также 3,4-дигидрокарбостирола и 2,4-диметоксинитробензола. Гидрируют *о*-нитрофеноксиуксусную к-ту (р-р в CH_3COOH) над Pd, получают 2,3-дигидро-3-оксобенз-1,4-оксазин (**I**), выход колич., т. пл. 171—172° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2550, 2860 Å (lg ε 3,73, 3,59). **I** получен также сплавлением хлорацет-*о*-анизидида с $AlCl_3$ при 180° в течение 1 часа. Если нагревают при 80—100° (30 мин.), то получают *о*-хлорацетамидофенол, т. пл. 135,5—136,5° (из бзл.). 1,5 *г* **I** нагревают с 1,1 *г* C_6H_5CHO и 3,1 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa и обрабатывают водой, получают 2-бензилиден-2,3-дигидро-3-оксобенз-1,4-оксазин (**II**), т. пл. 260—261° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2570, 3350 Å (lg ε 4,19, 4,29). При каталитич. гидрировании **II** в CH_3COOH над Pd получают 2-бензил-2,3-дигидро-3-оксобенз-1,4-оксазин (**III**), т. пл. 159° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2520, 2810 Å (lg ε 3,83, 3,66). При N-метилировании **I** по общему способу описанному ниже, через α-хлор-N-метилацет-*о*-анизидид (т. пл. 49—50°), который сплавляют с $AlCl_3$ при 180° в течение 1 часа, получают 2,3-дигидро-4-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин (**IV**), выход 90%, т. пл. 58° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (из сп.) 2540, 2850 Å (lg ε 3,78, 3,64). 0,8 *г* **IV** нагревают с 0,53 *г* C_6H_5CHO в течение 12 час. в 25 *мл* C_6H_6 с 0,3 *г* $NaNH_2$, получают 2-бензилиден-2,3-дигидро-4-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 155—156° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2700, 3370 Å (lg ε 4,15, 4,28). 5 *г* **IV** восстанавливают 2 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира в течение 3 дней, получают 2,3-дигидро-4-метилбенз-1,4-оксазин, т. кип. 61°/5·10^{-5} *мм*, пикрат, т. пл. 149—150° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 168—169° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2580, 2980 Å (lg ε 3,82, 3,56), иодметилат, т. пл. 198—200° (разл.; из CH_3OH). 3 *г* α-хлор-N-метилацетат-*о*-анизидида сплавляют с 4 *г* $AlCl_3$ при 220° в течение 1 часа, О-метилирование проводят в ацетоне и выделяют 4-метокси-1-метилоксиндол (**V**), т. пл. 137°, $\lambda_{макс}$ 2510, 2810 Å (lg ε 3,67, 3,32) и 7-метокси-1-метилоксиндол (**VI**), т. пл. 102°, $\lambda_{макс}$ 2530, 2950 Å (lg ε 3,95, 3,50). 0,2 *г* **V** сплавляют с 0,4 *г* $AlCl_3$ (120°, 30 мин.), получают 4-окси-1-метилоксиндол, т. пл. 230—232° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2520, 2800 Å (lg ε 3,83, 3,37). Также из **VI** получают 7-окси-1-метилоксиндол, т. пл. 275—277°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2450, 2860 Å (lg ε 3,82, 3,52). 34 *г* α-хлорпропион-*о*-анизидида, полученного из *о*-анизидина и $CH_3CHClCOCl$, сплавляют с 30 *г* $AlCl_3$ (120°, 30 мин.), растворяют в 250 *мл* разб. NaOH, получают 2,3-дигидро-2-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин (**VII**), т. пл. 143—144° (из бзл.). При N-метилировании **VII** получают 2,3-дигидро-2,4-диметил-3-оксобенз-1,4-оксазин (**VIII**), т. пл. 49,5—50° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2550, 2860 Å (lg ε 4,01, 3,9). 5 *г* **VIII** сплавляют с 10 *г* $AlCl_3$ (220°, 1 час), очищают 4,5 *г* полученного фенольного продукта в CH_3OH на угольной колонке, получают 7-окси-1,3-диметилоксиндол (**IX**), т. пл. 224—226° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 2490, 2970 Å (lg ε 3,87, 3,57). При О-метилировании **IX** в ацетоне и перегонке при 146—148°/9,8·10^{-2} *мм* получают 7-метокси-1,3-диметилоксиндол (**X**), т. пл. 65—66° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ 2520, 2930 Å (lg ε 3,92, 3,5). 0,5 *г* **X**

восстанавливают 0,2 *г* $LiAlH_4$ (5 час. ~ 20°) в 25 *мл* абс. эфира, промывают водой и разб. HCl, получают 7-метокси-1,3-диметилиндол (**XI**), т. пл. 68—69° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ 2260, 2730, 2880, 3000 A (lg ε 4,69, 3,74, 3,78, 3,78), пикрат, т. пл. 163—164° (из сп.). Из кислых промывных вод выделяют в виде пикрата 7-метокси-1,3-диметилиндолин, т. пл. 135—136° (из сп.). К р-ру 0,29 *г* K в 25 *мл* жидкого NH_3, содержащего $Fe(NO_3)_3$, прибавляют р-р 1,2 *г* 7-метокси-3-метилиндола в 10 *мл* эфира, затем р-р 1,1 *г* CH_3J в 10 *мл* эфира, через 45 мин. испаряют NH_3 и р-р остатка в петр. эфире пропускают через колонку с Al_2O_3, получают **XI**. 10 *г* *м*-диметоксибензола вносят в смесь 10 *г* $Cu(NO_3)_2$ и 30 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 25°, через 4 часа прибавляют к 300 *мл* воды, экстрагируют C_6H_6 и р-р пропускают через колонку с Al_2O_3, получают 2,4-диметокси-нитробензол (**XII**), выход 70%, т. пл. 74°. Гидрируют **XII** в CH_3COOH над Pd, получают 2,4-диметоксианилин (**XIII**), т. кип. 75—80°/6·10^{-3} *мм*. Из **XIII** по описанному методу (Heidelberger, Jacobs, J. Amer. Chem. Soc., 1919, **41**, 1469) получают α-хлор-2,4-диметоксиацетанилид (**XIV**), т. пл. 90°. 2 *г* **XIV** сплавляют с 10 *г* $AlCl_3$ и 4 *г* NaCl (140°, 15 мин.), получают α-хлор-2,4-диоксиацетанилид (**XV**), т. пл. 179—180° (из воды). **XV** растворяют в разб. NaOH, через 1 час подкисляют, насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и экстрагируют эфиром 2,3-дигидро-7-окси-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 208—209° (из воды), $\lambda_{макс}$ 2860 A (lg ε 3,91); 7-ацетоксипроизводное, т. пл. 216—217° (из воды). 2,4-диметокси-N-метилацетанилид, полученный N-метилированием 2,4-диметоксиацетанилида, гидролизуют горячей 30%-ной H_2SO_4, получают 2,4-диметокси-N-метиланилин (**XVI**), т. кип. 66—68°/3·10^{-4} *мм*; бензоильное производное, т. пл. 173—174° (из сп.). 2 *г* хлорацетилпроизводного **XVI** (неочищ.) сплавляют с 10 *г* $AlCl_3$ и 4 *г* NaCl (140°, ~30 мин.), получают 2,3-дигидро-7-окси-4-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 180—182° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2640, 2890 A (lg ε 3,90, 3,78). Из α-хлор-2,5-диметоксиацетанилида, т. пл. 76—77° (из бзн.), полученного из 2,5-диметоксианилина и $ClCH_2COCl$, или из α-хлор-2,5-диоксиацетанилида, т. пл. 196—197° (из воды) и эфир. р-ра CH_2N_2 получают 2,3-дигидро-6-окси-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 249—250° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 3020 A (lg ε 3,69); 6-ацетоксипроизводное, т. пл. 162° (из воды). Из 2,5-диметокси-N-метиланилина, т. кип. 70°/1,8·10^{-4} *мм*, полученного из продукта N-метилирования 2,5-диметоксиацетанилида и последующего гидролиза, и $ClCH_2COCl$ получают α-хлор-2,5-диметокси-N-метилацетанилид (**XVII**), т. пл. 67—68° (из бзн.). 1 *г* **XVII** сплавляют с 5 *г* $AlCl_3$ и 2 *г* NaCl (140°, 15 мин.), получают 2,3-дигидро-6-окси-4-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 209° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 3030 A (lg ε 3,72); 6-ацетоксипроизводное, т. пл. 93—94° (из воды); 6-метоксипроизводное, т. пл. 77—78° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 3000 A (lg ε 3,73). 14,6 *г* $ClCH_2COOH$ прибавляют к кипящему р-ру 21,5 *г* 2-нитро-*м*-крезола (**XVIII**) и 12,4 *г* NaOH в 200 *мл* воды, через 3 часа избыток **XVIII** удаляют с паром и подкисляют, получают 3-метил-2-нитрофеноксиуксусную к-ту (**XIX**), т. пл. 194—196° (из воды). **XIX** гидрируют в CH_3COOH над Pd, получают 2,3-дигидро-5-метил-3-оксобенз-1,4-оксазин (**XX**), т. пл. 188—190° (из воды). При метилировании получают 2,3-дигидро-4,5-диметил-3-оксобенз-1,4-оксазин, т. пл. 86—87° (из бзн.). Из *о*-анизидина и $ClCH_2CH_2COCl$ получают β-хлорпропион-*о*-анизидид (**XXI**), т. пл. 68° (из бзн.). **XXI** сплавляют с $AlCl_3$ (130°, 10 мин.), получают *о*-β-хлорпропионамидофенол (**XXII**), т. пл. 122—123° (из бзл.). Р-р **XXII** в разб. водн. р-ре NaOH через 2 часа подкисляют, экстрагируют эфиром. Полученное масло растирают с C_6H_6 и отфильтровывают *о*-акриламидофенол, т. пл. 122—123° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 3000 A (lg ε 3,9), (в NaOH) 2330, 3280 (A lg ε 4,6, 3,78), (в сп.-C_2H_5ONa) 2400, 3000 A (lg ε 3,89, 3,82). 5 *г* **XXI** и 10 *г* $AlCl_3$ сплавляют (220°, 1 час) и получают 3,4-дигидро-8-оксикарбостирил (**XXIII**), т. пл. 194°, 3,4-дигидро-8-метоксикарбостирил, т. пл. 97—98° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2500, 2840 A (lg ε 4,00, 3,58). 0,6 *г* **XXIII** восстанавливают 0,3 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира (2 часа), получают 1,2,3,4-тетрагидро-8-метоксихинолин; бензоильное производное, т. пл. 132°. К 2 *г* β-хлор-N-метил-*о*-пропионанизидида, полученного из N-метил-*о*-анизидина и $ClCH_2CH_2COCl$, прибавляют 4 *г* $AlCl_3$, нагревают (110°, 1 час) и получают 3,4-дигидро-8-окси-1-метилкарбостирил, т. пл. 195—196° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2490, 2890 A (lg ε 3,96, 3,67) 3,4-дигидро-8-метокси-1-метилкарбостирил (**XXIV**), т. пл. 86° (из бзн.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2510, 2900 A (lg ε 4,07, 3,73). 0,5 *г* **XXIV** восстанавливают 0,3 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* эфира (5 час.), получают 1,2,3,4-тетрагидро-8-метокси-1-метилхинолин; хлорплатинат, т. пл. 198° (разл.; из воды). Общие способы. N-ацилирование аминов. К р-ру 0,1 моля амина и 0,1 моля C_5H_5N в 500 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,1 моля хлористого ацила, через 24 часа получают амид. N-метилирование амидов. К кипящей суспензии 0,25 моля KOH в 350 *мл* ацетона, содержащей 0,1 моля амида, прибавляют за 2 приема (через 10 мин.) 0,15 моля CH_3J, нагревают 20 мин., упаривают и прибавляют воду. O-Метилирование фенольных амидов проводят с 0,25 моля K_2CO_3 вместо KOH и кипятят 6 часов. Н. П.

3927. 2,5-Диарилоксазолы и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы. Хейс, Роджерс, Отт (2,5-Diaryloxazoles and 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles. Hayes F. Newton, Rogers Betty S., Ott Donald G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1850—1852 (англ.)

Действием хлорангидридов к-т типа Ar′COCl на соединения типа $Ar''COCH_2NH_2 \cdot HCl$ синтезируют ряд 1,4-диарил-2-*аза*-1,4-дикетонов $Ar''COCH_2NHCOAr'$ (**I**). Аналогично из Ar′COCl и гидразидов типа $Ar''CONHNH_2$ приготовляют ряд 1,2-диароилгидразинов Ar″CONHNHCOAr′ (**II**). Циклизацией в-в типов **I** и **II** действием $POCl_3$ получают ряд новых 2,5-диарилоксазолов (**III**) и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (**IV**), которые могут быть сцинтилляторами в р-рах. К р-ру 0,123 моля хлорангидрида терефталевой к-ты в 300 *мл* сухого пиридина медленно прибавляют 0,25 моля $C_6H_5COCH_2NH_2 \cdot HCl$. Смесь кипятят 15 мин. и разбавляют водой, выпадает N,N′-дифенацилтерефталамид (**V**), выход 58%, т. пл. 262—268° (из пиридина). Аналогично получают следующие **I** (приведены Ar′, Ar″, т. пл. в °C): 2-FC_6H_4, C_6H_5, 116—117; 3-FC_6H_4, C_6H_5, 128—129; 4-FC_6H_4, C_6H_5, 134—135; 4-ClC_6H_4, C_6H_5, 148—148,5; 2,4-дихлор-C_6H_3, C_6H_5, 122,5—123; 3,4-дихлор-C_6H_3, C_6H_5, 146,5—147; 2-BrC_6H_4, C_6H_5, 115,5—116,5; 3-BrC_6H_4, C_6H_5, 129—129; 4-BrC_6H_4, C_6H_5, 164—165; 2-JC_6H_4, C_6H_5, 111,5—112,4; 3-JC_6H_4, C_6H_5, 146—147; 4-JC_6H_4, C_6H_5, 163—165; 2-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 102—103; 3-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 80—81; C_6H_{11}, C_6H_5, 113—114; 2-$C_{10}H_7$, C_6H_5, 148; 4-$C_6H_5C_6H_4$, C_6H_5, 181—182; 2-тиенил, C_6H_5, 140—141; 2-фурил, C_6H_5, 138; 2-(5-фенилоксазолил), C_6H_5, 198—200; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 257—259; 1-$C_{10}H_7$, 1-$C_{10}H_7$, 144—145; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 1-$C_{10}H_7$, 131—132; 1-$C_{10}H_7$, 2-$C_{10}H_7$, 140—141; 2-$C_{10}H_7$, 2-$C_{10}H_7$, 203—204; 2-$C_{10}H_7$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 204—205; 4-$CH_3OC_6H_4$, 2-$C_{10}H_7$, 154—155; 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 185—187, N,N′-ди-(фенилфенацил)-терефталамид, т. пл. 250. Смесь 0,034 моля **V** и 500 *мл* $POCl_3$ кипятят 12 час., после отгонки $POCl_3$ остаток разбавляют водой, отфильтровывают 1,4-ди-[2-(5-фенил-

оксазолил)]-бензол, выход 84%, т. пл. 237—238° (из пиридина). Аналогично получают следующие **III** (приведены Ar′, Ar″, т. пл. в °С): 2-FC_6H_4, C_6H_5, 84—85; 3-FC_6H_4, C_6H_5, 69—70; 4-FC_6H_4, C_6H_5, 81—82; 4-ClC_6H_4; C_6H_5, 115—116; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 116—116,5; 3,4-дихлор-C_6H_3, C_6H_5, 124,5—125; 2-BrC_6H_5; C_6H_5, 71—72; 3-BrC_6H_4, C_6H_5, 86—87; 4-BrC_6H_4, C_6H_5, 115—116; 2-JC_6H_4, C_6H_5, 78,5—79,5; 3-JC_6H_4, C_6H_5, 112—113; 4-JC_6H_4, C_6H_5, 130—131; 2-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 145—146; 3-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 79—80; C_6H_{11}, C_6H_5, 87; 2-$C_{10}H_7$, C_6H_5, 110—111; 4-$C_6H_5C_6H_4$, C_6H_5, 112—113; 2-тиенил, C_6H_5, 67—68; 2-фурил, C_6H_5, 68—69; 2-(5-фенилоксазолил), C_6H_5, 242—243; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 4-C_6H_5-C_6H_4, 232—233, 1-$C_{10}H_7$, 1-$C_{10}H_7$, 90—91; 1-$C_{10}H_7$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 163—164; 1-$C_{10}H_7$, 2-$C_{10}H_7$, 127—128; 2-$C_{10}H_7$, 2-$C_{10}H_7$, 187—188; 2-$C_{10}H_7$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 197—198; 4-$CH_3OC_6H_4$, 2-$C_{10}H_7$, 114—115; 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-C_6H_5-C_6H_4, 166—167, 1,4-ди-[2-(5-бифенилилоксазолил)]-бензол, т. пл. 292—294°. К р-ру 0,074 моля *n*-фенилбензоилхлорида в 100 *мл* пиридина прибавлено 0,074 моля бензоилгидразина, смесь кипятили 20 мин., по охлаждении разбавляли водой, получен **II** (Ar′=C_6H_5, Ar″=$C_6H_5C_6H_4$), выход 57,7%, т. пл. 222—224° (из толуола). 0,24 моля **II** (Ar′=C_6H_5, Ar″=$C_6H_5C_6H_4$) в 200 *мл* $POCl_3$ кипятят 12 час., отгоняют избыток, $POCl_3$, разбавляют водой, получают **IV** (Ar′=C_6H_5, Ar″= $C_6H_5C_6H_4$), выход 73%, т. пл. 166—167° (из толуола). Аналогично получают следующие **IV** (приведены Ar′, Ar″, т. пл. в °С): 2-фурил, C_6H_5, 103—103,5; 2-тиенил, C_6H_5, 117—118; 1-$C_{10}H_7$, C_6H_5, 120; 2-$C_{10}H_7$ C_6H_5, 122—124; 2-$C_{10}H_7$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 148; 1-$C_{10}H_7$, 4-CH_3-OC_6H_4, 142—143, 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 155; 4-JC_6H_4, 4-JC_6H_4, 276; 4-FC_6H_4, 4-FC_6H_4, 200—202; 4-ClC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 242—243; 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 161—162; 2-фурил, 2-фурил, 141—142; 2-тиенил, 2-тиенил, 117—118; ω-стирил, ω-стирил, 151—152; 1-$C_{10}H_7$, 1-$C_{10}H_7$, 175—177; 2-$C_{10}H_7$, 2-$C_{10}H_7$, 187—189; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 229—230; 1,4-ди-[2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил)-бензол, т. пл. 308—309°. Смесь 0,02 моля метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты и 0,01 моля **III** (Ar′= Ar″ = 4-$C_6H_5C_6H_4$) нагревают при 100° 36 час. растворяют в небольшом кол-ве CH_3OH. Сухим эфиром высаживают *n*-толуолсульфонат **III** Ar′= Ar″=4-$C_6H_5C_6H_4$), выход 99%, т. пл. 214—216°. Аналогично получают следующие соединения: хлорат **III** (Ar′= Ar″= C_6H_5), т. пл. 177—188°, *n*-толуолсульфонат **III** (Ar′= Ar″= C_6H_5), т. пл. 170—172°, и *n*-толуолсульфонат **III** (Ar′=1-$C_{10}H_7$, Ar″=C_6H_5), т. пл. 144—145°. Г. С.

3928. Получение 2-аминотиазола из циклических ацеталей. Астл, Пирс (The preparation of 2-aminothiazole from cyclic acetals. Astle Melvin J., Pierce James B.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 178—181 (англ.)

Предложен метод синтеза 2-аминотиазола (**I**) из циклич. ацеталей хлорацетальдегида $ClCH_2CH—O—CH_2CH_2O$ (**II**), $ClCH_2CH—O—CH_2CH_2OCH_2CH_2O$ (**III**) и тиомочевины (см. Markees и др. Helv. chim. acta, 1947, **30**, 303; Britton и др., пат. США 2387112, 16.10.45) наряду с **I** образуются этиленгликоль (**IV**) или диэтиленгликоль (**V**) соответственно. Хлорирование β,β′-дихлордиэтилового эфира при 30° приводит к получению $ClCH_2CHClOCH_2CH_2Cl$ (**VI**), который при дальнейшем хлорировании переходит в $(ClCH_2CHCl)_2O$ (**VII**). **VI** реагирует с **IV** с образованием **II** и этиленхлоргидрина. Из **VI** и **V** получают **III**. **II** может быть получен и из **VII**. Для получения **I** непосредственно из **VI** и тиомочевины требуется избыток последней вследствие протекания побочной р-ции $HOCH_2CH_2Cl + HN{=}C(SH)NH_2 \rightarrow HOCH_2CH_2SC({=}NH)NH_2 \cdot HCl$. Кипячением эквимолекулярной смеси **IV** и **VI** при 200 *мм* (95°) с отгонкой безводн. $HOCH_2CH_2Cl$, который может быть также выделен отгонкой при атмосферном давлении в виде азеотропической смеси с толуолом, получают **II**, выход 87%. 0,25 моля **II**, 0,25 моля тиомочевины, 9 *мл* конц. HCl в 100 *мл* ацетона кипятят 4 часа и охлаждают сухим льдом, выпавший хлоргидрат **I** промывают ацетоном, выход 91%. Г. К.

3929. Синтез цианиновых красителей-тиазолостирилов. Банерджи, Банерджи (Synthesis of thiazolo-styryl cyanine dyes. Banerji J. C., Banerjee Kalidas), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 7, 509—512 (англ.)

Конденсацией *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**I**) с иодметилатами 2-метил-4-(*n*-толил)-тиазола (**II**), 2-метил-4-(*n*-хлорфенил)-тиазола (**III**), 2-метил-4-(*n*-бромфенил)-тиазола (**IV**) и 2-метил-4-(*n*-иодфенил)-тиазола (**V**) получены красители -стирилы. 8,4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4COCH_2Cl$ и 3,8 *г* CH_3CSNH_2 нагревают на водяной бане, 2-метил-4-(*n*-толил)-тиазол извлекают конц. HCl, выход 4 *г*, т. пл. 63° (из сп. + вода). Аналогично из 4 *г* CH_3CSNH_2 и 9 *г* *n*-$ClC_6H_4COCH_2Cl$ получен 2-метил-4-(*n*-хлорфенил)-тиазол, выход 71%, т. пл. 122° (из сп.). Нагреванием (100°, 24 часа) оснований с CH_3J получены четвертичные соли (указаны соединения, выход в %, т. пл. в °С): **II**, 67, 229; **III**, 100, 238—239· **IV**, 55, 239—240; **V**, 60, 245—246. Кипячением (4 часа) 0,6—0,7 *г* четвертичной соли с 0,3 *г* **I**, 10 *мл* безводн. спирта и 2 каплями пиперидина получены красители — стирилы (указана исходная четвертичная соль, выход в %, т. пл. в °С, $\nu_{макс} \cdot 10^{10}$, максимум сенсибилизации, предел сенсибилизации, кол-во 0,01 HCl, необходимое для обесцвечивания красителя в *мл*): **II**, 18, 239 61225, 5500 A, 6250 A, 7,1; **III**, 30, 217, 60852, 5600 A, 6250 A, 7,9; **IV**, 20, 223, 62762, 5800 A, 6250 A, 8,1; **V**, 25, 229 61856, 5600 A, 6200 A, 8,6. Наиболее слабым сенсибилизатором является краситель из **V**. Ф. Б.

3930. Аналоги 2,2′-бипиридила с изохинолиновыми и тиазольными кольцами. Часть II. Краун, Брекенридж (Analogues of 2,2′-bipyridyl with isoquinoline and thiazole rings. Part II. Growne F. R., Breckenridge J. G.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 7, 641—645 (англ.)

Синтезированы аналоги 2,2′-бипиридила строения (**I**) (R = H, CH_3, C_6H_5), а также 3-(2-хинолил)-изохинолин (**II**) и 3,3′-диизохинолил (**III**). Изучены спектры поглощения комплексов с Fe^{2+} и Cu^+ ионами. **I** (R=H) и **III**, не имеющие ортозаместителей у атома азота, реагируют с Fe^{2+}, а с Cu^+ дают слабо окрашенные комплексы. **I** (R = CH_3), **I** (R = C_6H_5) и **II** реагируют только с Cu^+. Отмечено, что C_6H_5- группа в ортоположении к N сильнее уменьшает интенсивность окраски медного комплекса в сравнении с CH_3-группой. **I** (R = H) и **III** с Fe^{2+} образуют комплексы оранжевого цвета. $\varepsilon_{макс}$ **III** 14200/445 мμ, $\varepsilon_{макс}$ 2,2′-бипиридила 8700/522 *мμ*. Изохинолин-3-альдоксим (**IV**) приготовлен из 3-формилизохинолина и $NH_2OH \cdot HCl$ в водн. спирте, выход 100%, т. пл. 197—197,5° (из сп.). 19,5 *г* **IV** и 25 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, 3-цианизохинолин (**V**) извлекают петр. эфиром, выход 80%, т. пл. 127,5—128° (из сп.). 5 *г* **V** в 200 *мл* спирта насыщают NH_3, потом H_2S, выход изохинолин-3-тиокарбамида (**VI**) 100%, т. пл. 198—198,5° (из сп.). 5 *г* **VI**, 5 *г* $CH_2ClCHClOC_2H_5$ (**VII**) в 230 *мл* 75% спирта кипятят 12 час., добавляют 4 *г* **VII** и кипятят еще 8 час., отгоняют до объема 100 *мл*, подщелачивают, извлекают петр. эфиром, выход **I** (R = H) 10%, т. пл. 116—117° (из петр. эф.). **I** (R = CH_3) и **I** (R = C_6H_5) получают конденсацией **VI** с CH_3COCH_2Cl и $C_6H_5COCH_2Cl$ соответственно в спирте, выход в обоих случаях 80%; **I** (R = CH_3), т. пл.

150—151°, пикрат, т. пл. 184,5—185°; I (R = C_6H_5), т. пл. 173,5—174°, пикрат, т. пл. 191,5—192°. 11 *г* V в 600 *мл* эфира вводят в реактив Гриньяра из 2,6 *г* Mg и 14,8 *г* CH_3J, нагревают, отгоняют большую часть эфира, прибавляют 200 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, разлагают льдом с H_2SO_4, извлекают к-той, подщелачивают, отгоняют с паром, выход 3-ацетилизохинолина (VIII) 60%, т. пл. 92—92,8° (из сп.). 3,4 *г* *о*-аминобензальдегида в 25 *мл* спирта, 4,5 *г* VIII в 75 *мл* спирта и 1,5 *мл* 1 н р-ра KOH в спирте кипятят 2 часа, выход II 50%, т. пл. 151,5—152°, пикрат, т. пл. 245,5—246°. III приготовлен по методу, описанному в литературе, из 3-бромизохинолина. Часть I см. РЖХим, 1956, 879.

Ю. Р.

3931. Тиакарбоцианины с арилоксигруппами в 8,10-положениях. Киприанов А. И., Иванова Ж. М., Фридман С. Г., Укр. хим. журнал, 1954, **20**, № 6, 641—645

Синтезированы тиакарбоцианины (I) с арилоксигруппами в 8,10-положениях и красители-стирилы (II) с теми же группами в β-положении. Арилоксигруппы в I вызывают смещение $\lambda_{макс}$ в длинноволновую часть спектра на 27—33 *мμ*, а те же группы в II — на 8—10 *мμ* в сторону коротких волн. 2-Арилоксиметилбензтиазолы (III) получают нагреванием (135—140°, 3—4 часа) *о*-$C_6H_4(SH)NH_2$ с небольшим избытком арилоксиуксусной к-ты, продукт промывают NaOH и кристаллизуют из спирта. Получены следующие III (последовательно указаны арил в арилоксигруппе, выход в % и т. пл. в °C): фенил (IV), 81, 86; *п*-хлорфенил (V), 71, 118; *п*-анизил (VI), 71, 123; *о*-анизил (VII), 79, 80; 1-нафтил (VIII), 76, 111—112; 2-нафтил (IX), 88, 119. Нагреванием (135°—140°, 3 часа) 1 моля III с 1,1 моля *п*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ получены этил-*п*-толуолсульфонаты (порядок обозначений тот же): IV, 27, 157—158; V, 61, 155; VI, 55, 166—167; VII, 47, 165; VIII, 59, 160—162; IX, 61, 181—182. Нагревают (115—120°, 1 час) 1 *г* четвертичной соли III с 2 молями $CH(OC_2H_5)_3$ в 5 *мл* C_5H_5N, добавляют спирт, I осаждают NaJ или $NaClO_4$, промывают горячей водой и кристаллизуют из спирта. Получены следующие I (перечисляются арил в 8,10-положениях, анион, выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ в *мμ* (в спирте): IV, J, 30, 223—224, 589; V, ClO_4, 20, 230—231, 585; VI, J, 15,5, 196—197, 591; VII, J, 14, 161, 590; VIII, ClO_4, 36, 236—238, 588; IX, J, 11, 166—168, 588. Нагреванием (135°, 20 мин.) эквимолекулярных кол-в четвертичных солей с *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ получают следующие II (указан арил в арилоксигруппе II, порядок других обозначений см. выше): IV, J, 38, 240—241, 520; V, ClO_4, 97, 223—225, 520; VI, ClO_4, 85, 196—197, 520; VII, ClO_4, 91, 212—215, 520; VIII, J, 95, 162—164, 522; IX, ClO_4, 93, 182—185, 522.

Ф. Б.

3932. Производные тиазолхиназолина. III. Синтез алкил- и арилпроизводных. Дхатт, Наранг (Thiazoloquinazoline derivatives. III. Syntheses of alkyl and aryl derivatives. Dhatt M. S., Narang K. S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 302—305 (англ.)

В развитие работы (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 23771) с целью испытания бактерицидных свойств синтезированы замещ. 7-метил-5H-тиазоло-(2,3-*в*)-хиназолин-5-оны (I) и 2,3-дигидро-I (R, R′=H) (II). Линейное строение I соответствует данным Траумана (ср. Liebigs Ann. chem., 1888, **249**, 47). Хлоргидрат этилового эфира 5-метилантраниловой к-ты (III), т. пл. 184° получен методом примененным для эфира антраниловой к-ты (см. сообщение I). Смесь 1 моля α-галоидкетона (IV) и 1 моля 2-карбоэтокси-4-метилфенилтиомочевины (V) (получена из III и KCNS в воде, т. пл. 106—107° (из 10%-ного сп.)), кипятят 5 час. в миним. кол-ве спирта, р-ритель отгоняют, подщелачивают 20%-ным NaOH и получают I (последовательно указаны исходный IV, R, R′, выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель): хлорацетон, H, CH_3, 43, 307—308 (сп.), и изомер, возможно, с ангулярным строением, выход 12%, т. пл. 180—181° (из 30%-ного сп.); метил-α-хлорэтилкетон, CH_3, CH_3, 73, 280 (из 30%-ного сп.); α-бромацетофенон, H, C_6H_5, 82, 264 (бзл.); *п*-метил-α-бромацетофенон, H, *п*-$CH_3C_6H_4$, 80, 254 (этилацетат); *п*-метокси-α-бромацетофенон, H, *п*-$CH_3OC_6H_4$, 70, 244 (бзл.); *п*-хлор-α-бромацетофенон, H, *п*-ClC_6H_4, 70, 326 (сп.). Смесь 10 *г* V и 100 *г* $BrCH_2CH_2Br$ кипятят 1,5 часа, осадок промывают горячей лед. CH_3COOH и получают бромгидрат II, выход 9,5 *г*, т. пл. 305° (из сп.); II, т. пл. 270° (из сп.). Бромгидрат II при испытании на цыплятах, зараженных *Plasmodium gallinaceum*, показал противомалярийную активность.

В. З.

3933. Исправления к статье «Гетероциклические производные 1,2-5,6-дибензациклогепта-1,3,5-триена. Часть II. 5-арил-2,3-6,7-дибенз-1-тиа-4-азациклогепта-2,4,6-триены и их 1,1-диоксиды». Бродрик, Николсон, Шорт (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1955, 31687.

3934. Синтез гидразидов 10-алкилфенотиазин-карбоновой-3 и 5,5-диоксо-10-алкилфенотиазинкарбоновой-3 кислот. Кокиль, Казадевалль, Казадевалль (Synthèse d'hydrazides d'acides alcoyl-10-phénothiazine carboxyliques-3 et dioxo-5,5-alcoyl-10-phénothiazine carboxyliques-3. Cauquil Germaine, m-lle Casadevall M. Andre, Casadevall Eliette, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 20, 1997—2000 (франц.)

Синтезированы замещ. фенотиазинкарбоновые-3 к-ты (Iа — е) и соответствующие им 5,5-двуокиси (IIа — е) и для испытания бактериостатич. действия на туберкулезную палочку in vitro получены гидразиды I и II.

Iа R=CH_3, R′=H; Iб R=C_2H_5, R′=H; Iв R=C_6H_5, R′=H; Iг R=R′=CH_3; Iд R=C_2H_5, R′=CH_3; Iе R=C_6H_5, R′=CH_3

3-формил-10-метилфенотиазин по описанному ранее методу (Pearl, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2180) превращают в Iа, т. пл. 260° (из сп.+ ацетон), метиловый эфир, т. пл. 94° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 190° (из бзл.). Окислением Iа водн. р-ром NaClO получают IIа, т. пл. 290° (из сп.+ ацетон), метиловый эфир, т. пл. 190° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 205°; при перекристаллизации из спирта + ацетон образует с ацетоном гидразон, т. пл. 199°. Из 3-формил-10-этилфенотиазина аналогично Iа или действием Ag_2O получают Iб, т. пл. 200° (из сп.), метиловый эфир, т. пл. 52° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 187° (из сп.). IIб, т. пл. 184° (из ацетона + сп.), гидразид, т. пл. 295° (из сп.), гидразон с ацетоном, т. пл. 232° (из сп.+ ацетон). Iв, т. пл. 220° (из сп.), метиловый эфир, т. пл. 130° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 177°. IIв, т. пл. 295° (из ацетона + сп.), метиловый эфир, т. пл. 197° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 265° (из сп.), гидразон с ацетоном, т. пл. 260° (из сп. + ацетон). Iг, т. пл. 265° (из сп.+ ацетон), метиловый эфир, т. пл. 105° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 190° (из сп.). IIг, т. пл. 290° (из сп.+ ацетон), метиловый эфир, т. пл. 194° (из CH_3OH + ацетон), гидразид

т. пл. 278°, гидразон с ацетоном, т. пл. 239° (из сп. 7+ + ацетон). Iд, т. пл. 197° (из сп.+ ацетон), метиловый эфир, т. кип. 230°/0,7 *мм*, т. пл. 75° (из сп.+ ацетон), гидразид, т. пл. 208° (из сп.). IIд, т. пл. 240° (из сп.), метиловый эфир, т. пл. 150° (из сп.), гидразид, т. пл. 230° (из сп.). Iе, т. пл. 220° (из петр. эф.+ бзл.), метиловый эфир, т. кип. 255—257°/1 *мм*, т. пл. 117° (из ацетона +сп.), гидразон из гидразида Iе с ацетоном, т. пл. 155° (из ацетона). IIе, т. пл. 295° (из сп.+ + ацетон), метиловый эфир — вязкая масса, гидразон из гидразида IIе с ацетоном, т. пл. 255° (из ацетона).
Е. К.

3935. Синтез кетонов из 10-ацилфенотиазинов по реакции Фриделя и Крафтса. II. Сравнительное изучение ацилирования по Фриделю и Крафтсу и по реакции с N-метилформанилидом. Кокиль, Казадевалль (Synthèse de cétones à partir d'acyl-10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts. II. Étude comparée de l'acylation par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du N-méthyl formanilide. Cauquil Germaine, m-lle, Casadevall André), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 538—540 (франц.)

Изучено действие на 10-ацилфенотиазины (I) N-метилформанилида (II) в присутствии $POCl_3$ и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $AlCl_3$. В первом случае получается только 10-формилфенотиазин (III), во втором 2-ацетил-10-ацилфенотиазины. Показано, что это различие можно объяснить первичной р-цией $AlCl_3$ с I, тогда как $POCl_3$ реагирует только с II. Из 0,05 моля III, 0,055 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,2 моля $AlCl_3$ в 250 *мл* CS_2 получают 96% 2-ацетил-10-формилфенотиазина, т. пл. 184° (из сп.). В аналогичных условиях получены 2-ацетил-10-пропионил-, 2-ацетил-10-бутирил- и 2-ацетил-10-бензоилфенотиазины; их выходы и т. пл. соответственно: 100%, 128° (из сп. или $CH_3COOC_2H_5$); 73%, 129° (из сп. или $CH_3COOC_2H_5$); 59,5%, 186° (из сп.). Щел. гидролизом 2-ацетил-10-ацилфенотиазинов получен метилфенотиазинил-2-кетон с т. пл. 192° (из $CH_3COOC_2H_5$), оксим, т. пл. 243°. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 49725.
Ю. Р.

3936. Исправления к статье «Об устойчивости металлоорганических соединений». Джаффе, Док (Erratum. Jaffé H. H., Doak G. O.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 6, 1118 (англ.)

К РЖХим, 1953, 4266.

3937. Металлирование толуола калием и натрием. Клафф, Мортон (The metalation of toluene by potassium and sodium. Claff Chester E. Jr, Morton Avery A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 440—442 (англ.)

Найдено, что K в присутствии Na_2O, MgO или CaO металлирует толуол (I) с выходом 90%: $2C_6H_5CH_3 + 2K + Na_2O \rightarrow 2C_6H_5CH_2K + NaH + NaOH$; натрий, в описанных условиях не эффективен. В отсутствии окисей и K, и Na дают низкие выходы; добавление к K или Na KOH выхода не повышает. Взаимодействием 300 *мл* I, 8,5 *г* K и 56 *г* Na_2O (90°, 3 часа) получают после карбоксилирования фенилуксусную к-ту, выход 87%. Приведена таблица результатов с применением других кол-в K и Na_2O и других окисей.
Н. В.

3938. Действие магния и реактива Гриньяра на некоторые бензиловые эфиры. Часть II. Действие реактивов Гриньяра на *о*-, *м*- и *п*-метокси- и феноксиметиланилины. Манн, Стюарт (The action of magnesium and of Grignard reagents on certain benzyl ethers. Part II. The action of Grignard reagents on *o*-, *m*-, and *p*-methoxy-and-phenoxy-methylanilines. Mann Frederick G., Stewart Frederick H. C.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4127—4134 (англ.)

о-(Метоксиметил)-анилин (I) дает с избытком C_6H_5MgBr (II) *о*-(бензил)-анилин (III), наряду с небольшими кол-вами полимерных в-в (ПВ); р-ция протекает предположительно через промежуточное образование *о*-хиномонометанимина, $H_2C=CCH=CHCH=CHC=NH$ (как продукта разложения первоначально образующегося *о*-$BrMgNHC_6H_4CH_2OCH_3$), частично превращающегося в ПВ, но преимущественно реагирующего в поляризованной форме, *о*-$H_2\overset{+}{C}-C_6H_4-\overset{-}{N}H$ (IV), со 2-й молекулой II с образованием (при последующем гидролизе) III. *н*-C_3H_7MgBr (V), *изо*-C_3H_7MgBr (VI), $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ (VII), $C_6H_5CH_2MgCl$ (VIII), 1-нафтилмагнийбромид (IX), 2-нафтилмагнийбромид (X), мезитилмагнийбромид (XI) и *о*-бромбензилмагнийбромид (XII) реагируют с I аналогично, образуя соответственно *о*-(*н*-бутил)-анилин (XIII), *о*-изобутиланилин (XIV), *о*-(3-фенилпропил)-анилин (XV), *о*-(2-фенилэтил)-анилин (XVI), 1-(*о*-аминобензил)-нафталин (XVII), 2-(*о*-аминобензил)-нафталин (XVIII), *о*-аминобензилмезитилен (XIX) и 2-амино-2′-бромдибензил (XX), наряду с некоторыми кол-вами ПВ. 15 *г* *о*-(метоксиметил)-бензонитрила прибавляют при 40—50° к смеси 27 *мл* спирта, 3 *мл* 25%-ного NaOH и 42 *мл* H_2O_2 (100 об. %), нейтрализуют через 4 часа H_2SO_4 и упариванием в вакууме выделяют *о*-(метоксиметил)-бензамид (XXI), выход 97%, т. пл. 101—102° (из воды). 3,9 *мл* Br_2 и 10,7 *г* измельченного XXI прибавляют при 0° к р-ру 15,5 *г* NaOH в 130 *мл* воды, размешивают до растворения, нагревают 30 мин. при 70—80°, охлаждают, извлекают эфиром и перегонкой выделяют I, выход 76%, т. кип. 106—108°/11 *мм*; бензоильное производное, т. пл. 74,5° (из сп.). Р-ции I с II, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI и XII проводили путем медленного смешения I с 4 молями Mg-органич. соединения в эфире, кипячения (2 часа) и гидролиза водн. р-ром NH_4Cl; продукты р-ций выделяли фракционированной перегонкой или перегонкой с водяным паром и превращением в хлоргидрат и характеризовали в форме ацетильных (АП) и бензоильных (БП) производных и хлоргидратов (ХГ). Получены (приведены исходные в-ва, в скобках указан выход в %): III, (63), т. кип. 172—176°/11 *мм*, т. пл. 54—55° (из петр. эф.), ХГ, т. пл. 176—177° (из сп. -эф.), АП, т. пл. 125—126° (из водн. сп.), БП, т. пл. 113—114° (из сп.); XIII, ХГ, т. пл. 139—140° (из разб. HCl), БП, т. пл. 116—117° (из петр. эф.); XIV. (72), т. кип. 110—111°/13 *мм*, АП, т. пл. 98° (из водн. сп.), БП, т. пл. 126—127° (из петр. эф.); XV, (77), т. кип. 131—135°/0,2 *мм*, ХГ, т. пл. 198—200° (разл., из сп.), БП, т. пл. 90—91° (из петр. эф.); XVI, (80), т. кип. 193—197°/19 *мм*, 186—188°/11 *мм*, ХГ, т. пл. 178—179°, АП, т. пл. 115—116°, БП, т. пл. 159—160° (обработкой диазосоединения XVI H_3PO_2 получен дибензил); XVII, (52), т. пл. 100—101° (из водн. сп.), ХГ, т. пл. 195—196° (разл., из воды); XVIII, (33), т. кип. 204—206°/0,2 *мм*, т. пл. 62—63° (из сп.), ХГ, т. пл. 187—188° (разл., из сп.-эф.), БП, т. пл. 160—161° (из сп.); XIX, (84), т. пл. 89—89,5° (из сп.), ХГ, т. пл. 208° (разл., из сп.-эф.); XX, (68), т. кип. 156—160°/0,2 *мм*, т. пл. 50—51°, ХГ, т. пл. 179—180° (из сп. эф.), АП, т. пл. 157—158° (из сп.), БП, т. пл. 156—157° (из сп.). При обработке I $LiAlH_4$ образуется *о*-толуидин, БП, т. пл. 140—141° (из сп.), что объясняется промежуточным образованием IV по схеме: I → *о*-$CH_3OCH_2C_6H_4NH^-$ → IV → *о*-$CH_3C_6H_4NH^-$ → → *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$. Диазотированием XIV и XX в разб. H_2SO_4 и действием на диазосоединения насыщ. р-ра KJ получены соответственно *о*-(изобутил)-иодбензол (XXII), выход 57%, т. кип. 112—115°/11 *мм*, и 2-бром-2′-иоддибензил, т. пл. 84—85° (из сп.), а действием на Mg-соединение XXII твердой CO_2 при 18—20°—*о*-(изо-

бутил)-бензойная к-та, выход 30%, т. пл. 64—65° (из воды). Подобно **I**, *о*-(феноксиметил) анилин дает с **VI** также **XIV**, выход 43%. Р-циями *п*-(метоксиметил)-анилина (**XXIII**) с **II** и **VI** получены соответственно *п*-(бензил)-анилин, выход 44%, т. кип. 182—192°, ХГ, т. пл. 210° (из сп. -эф.; разл.), пикрат, т. пл. 178—180° (разл., из сп.), АП, т. пл. 125—126°, БП, т. пл. 159—160° (из сп.), и *п*-(изобутил)-анилин, выход 62%, т. кип. 122—126°/15 *мм*, АП, т. пл. 130—131° (из водн. сп.), БП, т. пл. 127—128° (из сп.), что позволяет предполагать в этих р-циях образование *п*-аналога **IV** и считать механизмы р-ций **I** и **XXIII** аналогичными. *м*-(Метоксиметил)-анилин (**XXIV**) дает с **II** соединение, не способное к дальнейшему образованию *м*-аналога **IV** и разлагающееся при гидролизе с выходом 97% обратного **XXIV**. *п*-(Метоксиметил)-нитробензол (**XXV**) получен по методу Romeo (Gazz. chim. ital., 1905, 35, 111), выход 46% (наряду с 40% 4,4′-динитростильбена, т. пл. 286—288°). Кипятят 30 мин. смесь 20 *г* мелкой чугунной стружки и 100 *мл* 5%-ного р-ра NaCl, прибавляют в течение 1 часа 10 *г* **XXV**, кипятят еще 3 часа, охлаждают, фильтруют, эфиром экстрагируют шлам и фильтрат и перегонкой выделяют **XXIII**, выход 55%, т. кип. 131—132°/11 *мм*, 147—148°/23 *мм*, БП, т. пл. 108—109°. Смесь р-ров 18,5 *г* *м*-нитробензоилхлорида в 125 *мл* CH_3OH и 2,6 *г* Na в 65 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, упаривают, выливают в воду, экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют *м*-(метоксиметил-нитробензол (**XXVI**), выход 72%, т. кип. 138—140°/11 *мм*. Восстановлением **XXVI** (аналогично **XXV**) получают **XXIV**, выход 82%, т. кип. 130—131°/11 *мм*, БП, т. пл. 76—77° (из бзл.-петр. эф.). Установлено, что аналогично р-циям аминометиленовых эфиров, $(R)_2NCH_2OR'$, с Mg-органич. соединениями, приводящим к образованию третичных аминов типа $(R)_2NCH_2R''$ (Robinson G. M., Robinson R., J. Chem. Soc., 1923, 123, 532), *п*-метоксиметил-N,N-диметиланилин (**XXVII**) дает с **II** *п*-бензил-N,N-диметиланилин (**XXVIII**). Предполагаемый механизм р-ции включает стадию промежуточного образования двух форм катионов, $(CH_3)_2\overset{+}{N}:C_6H_4:CH_2$ и $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot\overset{+}{C}H_2$, что подтверждается одновременным образованием, наряду с **XXVIII**, небольших кол-в 2,6-*бис*-(диметиламино)-9,10-дигидроантрацена (**XXIX**). В противоположность **XXVII** *о*-метоксиметил-N,N-диметиланилин (**XXX**) не реагирует с **II**, что объясняется пространственными причинами. 64 *г* метилового эфира N,N-диметилантраниловой к-ты в 100 *мл* эфира восстанавливают 7,5 *г* $LiAlH_4$ в 220 *мл* эфира, гидролизуют водн. р-ром сегнетовой соли и перегонкой выделяют *о*-(диметиламино)-бензиловый спирт (**XXXI**), выход 89%, т. кип. 123—124°/11 *мм*, иодметилат, т. пл. 131° (из CH_3OH-эф.), метопикрат, т. пл. 147—148° (из сп.). К охлажд. р-ру 10 *г* **XXXI** в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют 30 мин. р-р 8 *г* $SOCl_2$ в 20 *мл* C_6H_6, размешивают 1 час при охлаждении, кипятят 1 час, охлаждают, осторожно добавляют р-р 4 *г* Na в 120 *мл* CH_3OH, кипятят 4 часа, упаривают, разбавляют водой, извлечением эфиром и перегонкой выделяют **XXX**, выход 75%, т. кип. 106—108°/13 *мм*, пикрат, т. пл. 133—134° (из сп.). Из *п*-(диметиламино)-бензилового спирта аналогично **XXX** получают **XXVII**, выход 65%, т. кип. 133—136°/15 *мм*, иодметилат, т. пл. 184—185° (из CH_3OH-эф.), метопикрат, т. пл. 131—132°. Действием **II** на **XXVII** и последующей обработкой (в условиях р-ций **I** с Mg-органич. соединениями) выделяют **XXVIII**, выход 84%, т. кип. 194—198°/15 *мм*, иодметилат, т. пл. 196—197° (из CH_3OH-эф.), метопикрат, т. пл. 99—100°, наряду с **XXIX**, т. пл. 154—155° (из сп. и петр. эф.), идентичным с в-вом, полученным гидрированием суспензии 1 *г* 2,6-*бис*-(диметиламино)-антрацена в 20 *мл* жидкого NH_3 действием 0,2 *г* Na и извлечением остатка (после испарения NH_3 из реакционной массы, обработанной избытком NH_4NO_3) спиртом. Часть I см. РЖХим, 1955, 21148. О. Ч.

3939. Реактивы Гриньяра и ненасыщенные эфиры. III. Реакция гриньяровских реагентов с ненасыщенными циклическими эфирами. Хилл, Сентер, Хейнс, Хилл (Grignard reagents and unsaturated ethers. III. Reaction of Grignard reagents with cyclic unsaturated ethers. Hill Carl. M., Senter Gibbert W., Haynes Lonnie, Hill Mary E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4538—4539 (англ.)

Показано, что при действии алкил- и арил-гриньяровских реагентов на 2,3-дигидропиран (**I**), 4-метил-3,4-дигидро-2Н-пиран (**II**), 2-метифуран (**III**) и 2,5-диметилфуран (**IV**) происходит разрыв цикла у эфирной группы и образуются непредельные спирты и альдегиды или же кетоны. После прибавления к *н*-октилмагнийбромиду (1 *г-моль*), приготовленному обычным способом в атмосфере азота, 0,8 *г-моля* свежеперегнанного 2,3-дигидропирана в равном объеме абс. эфира в течение 5 час., кипячения смеси в течение 40 час., разложения насыщ. р-ром NH_4Cl, экстрагирования водн. слоя в течение 36 час. эфиром, удаления эфира и перегонки остатка на колонке Подбильняка получают тридецен-4-ол-1 (**V**), выход 36% (в тексте, в таблице же указано 48%), т. кип. 127—128°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 0,8710, 3,5-динитробензоат, т. пл. 50—51°. Точно таким же образом проводят р-цию и в дальнейших случаях. Из **I** и *п*-анизилмагний бромида получают 5-*п*-анизилпентаналь, выход 30%, т. кип. 108—111°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,9932, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 107—107,2°. Из **II** и *н*-гексилмагнийбромида получают 3-метилундецен-4-ол-1 (**VI**), выход 31%, т. кип. 92—95°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4250, d_4^{20} 0,7939; 3,5-динитробензоат, т. пл. 58—59°. Из **II** и *п*-анизилмагнийбромида получают 3-метил-5-(*п*-анизил)-пентен-4-ол-1 (**VII**), выход 40%, т. кип. 89—92°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5550, d_4^{20} 1,4069; 3,5-динитробензоат, т. пл. 233—234°. Из **III** и *н*-гексилмагнийбромида получают ундецен-4-он-2 (**VIII**), выход 36%, т. кип. 62—63°/649 *мм*, n_D^{20} 1,4018, d_4^{20} 0,7748, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95°. Из **IV** и *н*-гексилмагнийбромида в среде ди-*н*-бутилового эфира получают 5-метилундецен-4-он-2 (**IX**), выход 30%, т. кип. 200—203°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4298, d_4^{20} 0,8050, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 80—81°. При встряхивании 5 *г* **V** в 50 *мл* 95%-ного спирта с 5 *г* палладия на угле в течение 6 час. при 225° под давлением H_2 106 *ат* получают тридеканол-1, выход 63%, т. кип. 201—204°/750 *мм*. При встряхивании 2,1 *г* **IX** в 40 *мл* 95%-ного спирта с 6 *г* скелетного Ni-катализатора в течение 4 час. при 150° и давлении H_2 50 *ат* получают 5-метилундеканол-2, выход 47%, т. кип. 205—208°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4260, d_4^{20} 0.800. При озонировании 4—7 *г* (**VI, VII, VIII, IX** и **V**) в 50—125 *мл* петр. эфира или $CHCl_3$ 5%-ным озоном в течение 12—24 час. при 0°, последующем разложении первых четырех соединений смесью воды, цинка, следов азотнокислого серебра и гидрохинона, **V** —6%-ной H_2O_2 и экстрагировании смеси эфиром получают: из **V** пеларгоновую к-ту, из **VI** *н*-гептиловый альдегид, из **VII** анисовый альдегид и 4-окси-2-метилмасляный альдегид, из **VIII** *н*-гептиловый альдегид и из **IX** октанон-2. Сообщение II см. РЖХим., 1955, 54987. М. Ч.

3940. Реактивы Гриньяра и ненасыщенные эфиры. IV. Синтез и реакции некоторых виниловых эфиров с гриньяровскими реагентами. Хилл, Пригмор, Мур (Grignard reagents and unsaturated ethers.

IV. The synthesis and reaction of several vinyl ethers with Grignard reagents. Hill Carl M., Prigmore Ruby M., Moore George J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 352—354 (англ.)

Установлено, что при взаимодействии незамещ. и алкилзамещ. виниловых эфиров типа: R — CH = = C (R′)OR″ с алкил- и арил-гриньяровскими реагентами разрывается связь C — O винилового эфира и образуются кетоны. Виниловые эфиры получают по методу Лауэр и Спильмана (J. Amer Chem. Soc., 1931, 53, 1533) ($R = C_6H_{13}$, $R' = н\text{-}C_5H_{11}$, $R'' = C_2H_5$) (I), выход 66%, т. кип. 132—135°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4397, d_4^{20} 0,7995; ($R = н\text{-}C_3H_7$, $R' = н\text{-}C_6H_{13}$, $R'' = C_2H_5$) (II), выход 52%, т. кип. 107—111°/19 *мм*, n_D^{20} 1,4346, d_4^{20} 0,8117; ($R = CH_3$, $R' = н\text{-}C_6H_{13}$, $R'' = C_2H_5$) (III), выход 77%, т. кип. 89—92°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4256, d_4^{20} 0,8111, ($R = H$, $R' = н\text{-}C_7H_{15}$, $R'' = н\text{-}C_4H_9$) (IV), выход 24%, т. кип. 109—112°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4433, d_4^{20} 0,8301; ($R = н\text{-}C_5H_{11}$, $R' = н\text{-}C_5H_{11}$, $R'' = н\text{-}C_4H_9$) (V), выход 45%, т. кип. 126—129°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4438, d_4^{20} 0,8328; ($R = H$, $R' = н\text{-}C_5H_{11}$, $R'' = н\text{-}C_8H_{17}$) (VI), выход 40%, т. кип. 89—92°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 0,8341; ($R = н\text{-}C_5H_{11}$, $R' = н\text{-}C_4H_9$, $R'' = н\text{-}C_4H_9$) (VII), выход 30%, т. кип. 98—101°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4400, d_4^{20} 0,8310. Строение полученных виниловых эфиров подтверждено озонированием. Для озонирования берут 2—7 *г* любого винилового эфира, растворяют в 75—200 *мл* петр. эфира, обрабатывают смесью озона с кислородом в течение 12—30 час., разлагают озониды 3%-ной H_2O_2 или Zn-пылью, продукты озонирования перегоняют и получают из I энантовую к-ту и этиловый эфир капроновой к-ты, из II — масляную к-ту и этиловый эфир энантовой к-ты, из III — CH_3COCH_3; из V — капроновую к-ту и бутиловый эфир капроновой к-ты, из VII — капроновый альдегид и бутиловый эфир валериановой к-ты. В колбу, снабженную капельной воронкой, механич. мешалкой и тремя отводами, соединенными с приемниками, помещают 0,36 моля $н\text{-}C_4H_9MgBr$. Первый приемник охлаждают ледяной водой, второй смесью ацетона и сухого льда, в третий помещают 5%-ный р-р Br_2 в CCl_4, после постепенного прибавления к содержимому колбы, в атмосфере N_2, 0,18 моля VII в 200 *мл* эфира нагревания (24 часа), разложения смеси насыщ. р-ром NH_4Cl экстрагируют эфиром, получают ундеканон-5, выход 76%, т. кип. 104—106°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4359, d_4^{20} 0,8338. Во втором приемнике собран *н*-бутан. Аналогично получают из II и C_2H_5MgBr ундеканон-4, выход 55%, т. кип. 85—88°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4291, d_4^{20} 0,8100; из I и $н\text{-}C_6H_{13}MgBr$ получают тридеканон-6, выход 65%, т. кип. 110—113°/4 *мм*, т. пл. 17°, n_D^{20} 1,4352, d_4^{20} 0,8200. В опыте с 0,12 молями I и 0,2 молями $н\text{-}C_6H_{13}MgBr$ получено 4,3 *г* *н*-гексана и около 0,08 моля этана. При взаимодействии *н*-бутилвинилового эфира и фенилмагнийбромида выделено 60% *н*-бутанола и 35% стирола. М. Ч.

3941. Алкоголиз триарилборанов. Рондестведт, Скрибнер, Вулфман (Alcoholysis of triarylboranes. Rondestvedt Christian S., Jr, Scribner Richard M., Wulfman Carl E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 9—12 (англ.)

Изучено расщепление трифенилбора (I) и три-α-нафтилбора (II) HBr-газом (III), CH_3COOH (IV) и CH_3OH (V). В отличие от расщепления галоидоводородами триалкилборанов, приводящего к образованию диалкилборгалогенидов при действии III или IV на II расщепление не останавливается на отщеплении одной нафтильной группы. Наблюдаемое различие в поведении алкил- и арилборанов авторы объясняют бóльшей электродонорной способностью арильных групп в переходном состоянии, благодаря чему становится возможным дальнейшее расщепление диарилборгалогенидов даже при введении электроноакцепторной группы (галоида, алкокси- или ацетоксигруппы). При действии на I и II этаноламина (VI) образуются эфиры этаноламина и диарилборной к-ты, устойчивые к действию спиртов, вероятно, благодаря замыканию кольца с образованием внутрикомплексного циклич. β-аминоэтилового эфира диарилборной к-ты. $Ar_3B + HOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow Ar_2B : NH_2CH_2CH_2O$. Из 0,015 моля II и 0,045 моля свежеперегнанного VI в 100 *мл* безводн. C_6H_6 получают β-аминоэтиловый эфир ди-α-нафтилборной к-ты, выход 64%, т. пл. 205° (разл., из бзл.) и нафталин. Аналогичным путем из I и VI получают β-аминоэтиловый эфир дифенилборной к-ты, выход 68%, т. пл. 188—190° (разл.) Взаимодействием 2 *г* II (кипятили с 100 *мл* V) получают метиловый эфир борной к-ты, нафталин и непрореагировавший II. Кипячением р-ра 10,8 *г* I в 100 *мл* V (137 час., N_2) получают 5,5 *мл* в-ва (VII) с т. кип. 168—171°/2 *мм*, и после обработки его р-ра в петр. эфире аммиаком выделяют комплекс фенилового эфира дифенилборной к-ты с аммиаком, т. пл. 152—153° (из бзл.-петр. эф.). При действии воды на VII образуется фенол; в присутствии CCl_4 образуется фенол и окись трифенилбора, выход 34%, т. пл. 214—216°. При действии V на II получается смесь триацетоксибора, нафталина и II. Взаимодействием безводн. III с 2 *г* II получают 0,95 *г* нафталина, 0,54 *г* II и 0,30 *г* α-нафтилборной к-ты. Е. К.

3942. Реакции трехфтористого бора с тетраметиламиноборином. Берг, Банус (The reaction of boron trifluoride with tetramethylaminoborine. Burg Anton B., Banus Joan), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3903—3905 (англ.)

Тетраметиламиноборин (I) при низкой т-ре образует с BF_3 (II) твердый продукт присоединения $(CH_3)_2NB(CH_3)_2 \cdot BF_3$ (III), устойчивый при —78,5°. При более высокой т-ре от III отщепляется II (в вакууме) или III превращается в $(CH_3)_2BF$ (IV) и $(CH_3)_2NBF_2$ (V). Эта р-ция обмена фтора проходит количественно в присутствии II, который препятствует обратной диссоциации и предотвращает образование маслянистых и кристаллич. побочных продуктов. Чистый V устойчив при 25°, но в эфирном р-ре медленно разлагается с образованием ряда продуктов, в том числе, повидимому, BN, $(CH_3NBF)_x$ и $(CH_3)_3NBF_2$ (VI) (т. пл. 145—147°). При нагревании V с $(CH_3)_3N$ образуются VI и $[(CH_3)_2N]_2BF$ (VII), который легко распадается с образованием ряда в-в, состав которых еще изучается; VII с избытком II дает V. I был получен р-цией $(CH_3)_2NH$ с $(CH_3)_2BBr$ или $(CH_3)_4B_2H_2$ или $(CH)_3B$ (14 час., 300°, 3 *ат*) с последующей дистилляцией на колонке при —78°. Выход по второму методу 89% (третий наиболее удобен), т. кип. 65°, т. пл. —92,2°. В запаянной трубке при 20° устойчив, на воздухе окисляется без воспламенения. Р-ция II с I проходит количественно, если смесь медленно нагревают от —196° до —78,5°. Поглощение II сопровождается уменьшением давления при —120°. При наличии избытка II образование продукта присоединения может быть завершено нагреванием до —60°. После р-ции II и I (по 28.5 *см*³ в виде газа, все объемы газов приведены к н. у.) осталось 0,54 *см*³ газа; полученный твердый III, устойчивый при —78,5°, быстро нагрели до 0° и через два часа удалили газообразный IV, выход 99% (28,2 *см*³); при этой р-ции чистый V образуется лишь в присутствии избытка II. Смесь 65,1 *см*³ I

с 11,2 *см*³ II оставили на 13 час. при —23° и затем нагрели до 20°. Получен V, т. пл. 165—168°. Для анализа V был очищен возгонкой в высоком вакууме при т-ре не выше 40° и гидролизован в присутствии KCl и $CaCl_2$ при 100°/14 час.) В таблице приведены результаты определения давления паров I, V и VII (т. пл. —44,3°; т. кип. 106°). Г. К.

3943. О дифенилборной кислоте и ее производных. **Михайлов Б. М., Вавер В. А.,** Докл. АН СССР, 1955, **102,** № 3, 531—534

Действием C_6H_5MgBr (I) на триизобутилборат (II) получен изобутиловый эфир дифенилборной к-ты (III). Показано, что III устойчив к действию воды и разб. минер. к-т. При длительном нагревании с р-ром к-ты III дает фенилборную к-ту. Водн. р-ры едких щелочей не омыляют III, но растворяют его. Авторы считают, что при этом образуются соли комплексной к-ты, которая обозначена в работе, как дифенилизобутоксиборениевая к-та $[(C_6H_5)_2B^-(OH)(OC_4H_9)]H^+$ (IV) IV содержит 4-ковалентный отрицательно заряженный В. Найдено, что при подкислении р-ров солей IV неустойчивая IV разлагается по двум направлениям: с отщеплением H_2O и с отщеплением *изо*-C_4H_9OH, давая 58% III и 17% ангидрида дифенилборной к-ты (V). Авторы считают, что омыление эфиров бороорганич. к-т всегда идет через стадию образования комплексных соединений. При действии 7 *мл* 20%-ного водн. р-ра NH_3 на 2,1 *г* III получен дифенилдиоксибораммоний $[(C_6H_5)_2B^-(OH)_2]NH_4^+$(VI), выход 87%, т. пл. 109—110° (разл., из бзл.). Показано, что при подкислении (1,5 *мл* конц. HCl, 15 *мл* воды) 2 *г* VI в 20 *мл* воды образуется 1,3 *г* дифенилборениевой к-ты $[(C_6H_5)_2B^-(OH)_2]H^+$ (VII), т. пл. —35—33°. В вакууме при слабом нагревании (5 мин., 70—80°) VII дает V, выход 92,8%. 1,1314 *г* V при растворении в 7,62 *мл* 1 н. р-ра KOH и упаривании р-ра в вакууме дает 1 *г* K-соли VII, т. пл 66—67° (из бзл.-сп. 20 : 1). III получают, действуя 0,5 моля II в 200 *мл* эфира на 1 моль I в 800 *мл* эфира (6—7 час. —70—75°, ~12 час. 15—20°), выход 51—57%, т. кип. 129,5—130°/2,5 *мм*. Кроме того, образуется 12—18% ангидрида фенилборной к-ты, т. пл. 190—192°. Na-соль IV получают, растворяя 0,00984 моля III в 9,83 *мл* 1 н. р-ра NaOH, упаривая р-р в вакууме и перекристаллизовывая в-во из C_6H_6-спирта, 20 : 1, выход 1,5 *г*. 10 *г* III растворяют в 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, р-р подкисляют 5 *мл* конц. HCl и масло извлекают эфиром, получают III и V, т. пл. 130°—132° (из бзл.) Н. В.

3944. О полиборилформалях и кремниевых эфирах полиборной кислоты. **Хенглейн, Ланг, Шейношт** (Über Polyborylformale und Polyborsäuresilylester. **Hengleín F. A., Lang R., Scheinost K.**), Makromolek. Chem., 1955, **15,** № 2/3, 177—187 (нем.)

Взаимодействием $B(OC_2H_5)_3$ (I) и избытка $CH_2(OCOCH_3)_2$ (II) (110—120°, ~200 час., через каждые 12—24 часа удаление образовавшегося этилацетата (III) при 30°/30 *мм*) получены полиборилформали (ПБФ) — серо-коричневая вязкая масса. В качестве катализатора употреблялся C_2H_5ONa (2% от веса реакционной массы) в избытке спирта или HCl (газ) в толуоле: xI + 1,5 x II →$[—B(OCH_2O—)_2]_x$+3 x III. Найдено, что ПБФ легко гидролизуются горячей водой до $B(OH)_3$ и полиоксиметилена (IV), устойчивы в высоком вакууме до 120°, а выше разлагаются, выделяя IV и губчатую массу (20,2%—26,5% B, 0,65—1,4% CH_2O). Сделана попытка взаимодействием I с диметилдиацетоксисиланом (V) или триацетата бора (VI) с диметилдиэтоксисиланом (VII) получить кремниевые эфиры полиборной к-ты (КПБ); VI + VII → → $—OB(O—)OSi(CH_3)_2O—$ + III. Получить чистые КПБ (5,65% B, 29,4% Si) не удалось. При взаимодействии 0,3 моля V и 0,3 моля I (катализатор 1,93 *г* C_2H_5ONa, избыток спирта 3,92 *г*, кипячение 35 час. во всех опытах периодич. удаление III) получено вязкое желтое масло (I КПБ) (3,24% B, 32,3% Si, мол. в. ~670), что соответствует замене на В каждого четвертого Si-атома. При взаимодействии в тех же условиях (кипячение 40 час.) 0,3 моля V и 0,9 моля I получена желто-коричневая вязкая, пластич. масса (II КПБ) (6,78% B, 34,54% Si, мол. в. ~864), что тоже говорит о недостаточной замене Si на B. I КПБ и II КПБ устойчивы термически до 400—450°, легко растворимы в циклогексане, эфире, ацетоне и диоксане. Взаимодействием ²/₃ моля VII с ¹/₃ моля VI в 150 *мл* толуола (3,59 *г* C_2H_5ONa, избыток спирта 7,28 *г*, кипячение 56 час.) получена еще более вязкая эластичная и пластич. масса (III КПБ) (6,72% B, 35,32% Si, мол. в. 1425). Взаимодействием ¹/₃ моля VII с ¹/₃ моля VI в 75 *мл* толуола (катализатор HCl (газ), кипячение 41 час.) получена твердая смолообразная масса (IV КПБ) (10,94% B, 24,25% Si), что говорит о высокой степени полимеризации и замене каждого второго Si-атома на В-атом. Р-римость IV КПБ ниже, чем II КПБ и III КПБ. На примере I КПБ, II КПБ и IV КПБ показано, что полученные в-ва устойчивы к действию холодной воды, гидролизуются — горячей. С увеличением содержания В гидролизуемость усиливается. Щелочи гидролизуют сильнее, чем к-ты. Сделан вывод, что полученные КПБ ближе к сложным эфирам, чем к простым. Высказано предположение, что вследствие большой склонности Si-компонента к изополимеризации получить вышеописанным способом чистые КПБ не удастся. Н. В.

3945. Циклические кремнийорганические соединения. II. Размер кольца и реакционная способность силанов при гидролизе, катализируемом щелочью. **Уэст** (Cyclic organosilicon compounds. II. Ring size and reactivity in the alkali-catalyzed hydrolysis of silanes. **West Robert**), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76,** № 23, 6015—6017 (англ.)

Установлено, что реакционная способность циклич. органосиланов при гидролизе, катализируемом щелочью является функцией размера кольца и уменьшается в следующем порядке: $(CH_2)_4SiH_2 > (CH_2)_6—SiH_2 >$ *н*-$(C_3H_7)_2SiH_2 > (CH_2)_5SiH_2$. При гидролизе водород силана, связанный с Si, замещается гидроксилом со скоростью, которая может быть легко измерена при 20° по кол-ву выделяемого водорода. Для наблюдения были взяты продукты, кипящие в пределах меньше 0,5°, р-цию проводили при постоянной т-ре в абс. спирте. Постоянную скорость р-ции высчитывали из логарифмич. кривой первого порядка, построенной по изменению конц-ии силана во времени. Были измерены термодинамич. величины: теплота активации и относительная энтропия активации, которая оказалась для 5- и 6-звенного кольца больше, чем для $(C_2H_5)_2CH_3SiH$, взятого для сравнения. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 55171. Б. Б.

3946. Синтез кремнийсодержащих простых эфиров. Исследование расщепления этих соединений хлористым ацетилом в присутствии хлористого цинка. **Кала, Дюффо, Валад** (Préparation d'éthers-oxydes siliciés. Étude de la scission de ces composés par la chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc. **Calas Raymond, Duffaut Norbert, Valade Jacques**), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 790—792 (франц.)

Присоединением $HSiCl_3$ к $CH_2 = CHOC_2H_5, CH_2 = CHCH_2OCH_3$ и $CH_2 = CHCH_2O-C_2H_5$ (кипячение, облучение УФ-светом 48 час.) получены соответственно $Cl_3SiCH_2CH_2OC_2H_5$ (I), выход 53%, т. кип.

146—147°/764 *мм*, n_D^{20} 1,4310, d_4^{20} 1,1975; $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_3$ (II), т. кип., 159°/756 *мм*, n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 1,2160; $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2OC_2H_5$ (III), выход 84%, т. кип. 178°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4402, d_4^{20} 1,1812. Взаимодействием I, II и III с избытком CH_3MgBr с выходом ~85% получены соответственно $(CH_3)_3SiCH_2CH_2OC_2H_5$ (IV), т. кип. 131—132°/768 *мм*, n_D^{20} 1,4054, d_4^{20} 0,7810; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_3$ (V), т. кип. 139°/762 *мм*, n_D^{20} 1,4105, d_4^{20} 0,7907; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OC_2H_5$ (VI), т. кип. 155°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4136, d_4^{20} 0,7921. Гидролиз I, II и III ведет к кремнийсодержащим в-вам, растворимым в этилацетате. Найдено, что полученные Si-содержащие эфиры не реагируют с PCl_5 (в CCl_4, кипячение 2 часа). Показано, что при взаимодействии 0,1 моля IV с 0,125 моля CH_3COCl (VII) в присутствии 0,025 моля $ZnCl_2$ (—15° до 15—20°) р-ция идет по уравнению: $2\ IV + 2\ VII \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2Cl + C_2H_5Cl + CH_3COOCH_2CH_2Si(CH_3)_3 + CH_3COOC_2H_5$, но и $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Cl$ и $CH_3COOCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ распадаются с образованием этилена (определен в виде дибромида) и $(CH_3)_3SiCl$ или $CH_3COOSi(CH_3)_3$ (определены в виде $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$, образующегося при гидролизе). VI реагирует с VII так же, но в этом случае образуется циклопропан (определен в виде дибромида) и, судя по ИК-спектру, небольшая примесь пропилена. Сделан вывод, что электроположительный характер Si-атома не позволяет получить сложные эфиры с Si-атомом в β- и γ- положении к сложноэфирной группировке. Н. В.

3947. **Получение *н*-бутоксихлорсиланов. Фейгин, Томашевич, Жолендзёвский** (Otrzymywanie *n*-butoksychlorosilanów. Fejgin J., Tomaszewicz M., Żołędziowski W.), Przem. chem., 1955, 11, № 4, 198—201 (польск.; резюме русс., англ.)

В процессе исследования условий синтеза силиконовых масел изучено влияние молярного соотношения $SiCl_4$: *н*-C_4H_9OH на выход и состав *н*-бутоксихлорсиланов (I). Синтез проводился по описанному ранее методу (Iler R., Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 1384) без разбавления $SiCl_4$ бензолом. При соотношениях $SiCl_4$: *н*-C_4H_9OH, равных от 1 : 0,5 до 1 : 2,3, реакционная смесь содержит все возможные I. Суммарный выход I при соотношении от 1 : 1 до 1 : 2 составляет 70—75% (на $SiCl_4$). Максим. выходы $C_4H_9OSiCl_3$ (43,5% на $SiCl_4$) и $(C_4H_9O)_2SiCl_2$ (35,6%) достигнуты при соотношениях 1 : 0,9 и 1 : 1,6. Т. А.

3948. **Тетрабензилсвинец и ортогалоидозамещенные бензиловые соединения 4- и 3-валентного свинца. Бер, Цохе** (Bleitetrabenzyl und *o*-halogen-substituierte Benzylverbindungen des 4- und «3»-bindigen Bleies. Bähr Gerhard, Zoche Günter), Chem. Ber., 1955, 88, № 4, 542—550 (нем.)

Синтезированы тетрабензилсвинец $Pb(C_6H_5CH_2)_4$ (I), его ортогалоидозамещ. $Pb(o\text{-}FC_6H_4CH_2)_4$ (II), $Pb(o\text{-}Cl-C_6H_4-CH_2)_4$ (III), $Pb(o\text{-}Br-C_6H_4-CH_2)_4$ (IV) и орто-Cl- и Br-замещ. трибензилсвинца (гексабензилдиплюмбана), $[Pb(o\text{-}Cl-C_6H_4CH_2)_3]_2$ (V) и $[Pb(o\text{-}Br-C_6H_4CH_2)_3]_2$ (VI). Получение самого гексабензилдиплюмбана и его F-производного не удалось осуществить вследствие их быстрого диспропорционирования. I, II, III и IV резко отличаются от аналогичных тетрабензильных соединений Sn, Ge, Si и C, а также от галоидозамещенных тетраалкилсвинца и от тетрафенэтилсвинца своей чувствительностью к O_2 и повышенной т-рой плавления. Их легко окисляют J_2, $AgNO_3$ и $KMnO_4$. Низкая растворимость V и VI в обычных р-рителях не позволяет определить их мол. вес. Из диамагнитности их кристаллов следует, что (по крайней мере в твердом состоянии) V и VI димерны. Это согласуется и с их малой растворимостью. V и VI в отличие от триалкильных соединений Pb интенсивно окрашены, однако прямые доказательства существования части V и VI в мономерной форме радикального характера пока отсутствуют. Образование I, II, III и IV протекает через промежуточную стадию неустойчивых трибензилсвинцовых производных и требует избытка гриньяровского реагента. При синтезе же V и VI применяют, наоборот, избыток $PbCl_2$ (или $PbBr_2$). Устойчивость V и VI к диспропорционированию и устойчивость их, а также I, II, III и IV к окислению возрастает с увеличением объема атома галоида. Все эти в-ва синтезируют взаимодействием гриньяровских соединений соответствующих ортогалоидозамещ. с сухим, тонкоизмельченным $PbCl_2$. Все стадии синтезов ведутся в отсутствие прямого света, в атмосфере N_2 и проводятся возможно более быстро при интенсивном перемешивании реагентов. К суспензии 50 *г* $PbCl_2$ в смеси 50 *мл* эфира и 50 *мл* C_6H_6 добавляют (10 мин., охлаждение) гриньяровский р-р из 30 *г* $BrC_6H_4CH_2Br$ и 3,3 *г* Mg в 150 *мл* эфира перемешивают 1 час при 20° и 5 мин. при кипячении на водяной бане. Смесь разлагают (при охлаждении) 100 *мл* холодной предварительно прокипяченной дистилл. воды, отгоняют в вакууме эфир и C_6H_6 (до начала отгонки воды), отсасывают серо-зеленый осадок, промывают его спиртом и эфиром, сушат в вакууме и кипятят с 50 *мл* C_6H_5Br. Кипящий красный р-р фильтруют в 500 *мл* CH_3OH. Осадок обрабатывают дополнительными кол-вами C_6H_5Br до прекращения появления интенсивно-красного окрашивания, добавляя все вытяжки в CH_3OH. Выпадает оранжево-красный порошок VI, выход 14%. Применяя по той же прописи $o\text{-}ClC_6H_4CH_2Br$ получают 22% V, который, как и VI, при т-ре выше 170° разлагается не плавясь. К суспензии 32 *г* $PbCl_2$ в 100 *мл* эфира добавляют при охлаждении гриньяровский р-р (из 64 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 14 *г* Mg в 300—400 *мл* эфира), перемешивают 1 час при 20°, кипятят несколько минут и охлаждают (быстро, во избежание затвердевания). Для разложения медленно добавляют 200 *мл* воды, декантируют яркожелтый эфир. р-р, добавляя к нему еще две эфирные вытяжки из осадка и отгоняют эфир, воду и побочные продукты (бензальдегид, толуол) под давл. 20 *мм*. Остаток перекристаллизовывают из CH_3OH; выход I 41%, т. пл. 65,5—66,5°, легко растворим в органич. р-рителях. Получение II, III и IV отличается от получения I лишь т-рой и продолжительностью стадии разложения водой. $FC_6H_4CH_2Br$ (VII) получают при 110—130° и облучении ртутной лампой, бромируя парами Br_2 $o\text{-}FC_6H_4CH_3$; выход VII 45—50%, т. кип. 81°±1°/12 *мм*. Из 23,5 *г* VII 3,5 *г* Mg и 8 *г* $PbCl_2$ получено II, выход 30%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH). Из реактива Гриньяра (из 25,5 *г* $o\text{-}ClC_6H_4CH_2Br$ и 3,5 *г* Mg) и 8 *г* $PbCl_2$ получают 7 *г* III, выход 33%, желтые призмы, т. пл. 99,5° (из CH_3OH). Разложение водой ведется при кипении (15 мин.). Из реактива Гриньяра (из 31 *г* $o\text{-}BrC_6H_4CH_2Br$ и 3,5 *г* Mg) и 8 *г* $PbCl_2$ получают IV выход 18%, желтые призмы, т. пл. 122°. 907,6 *мг* IV в эфире обрабатывают эфир. р-ром J_2 до неисчезающей окраски, получают 86,5% PbJ_2 и $BrC_6H_4CH_2J$. 618,7 *мг* IV в 100 *мл* ацетона окисляют добавкой 2,2 *г* $KMnO_4$, после обычной обработки получают 89,2% $o\text{-}BrC_6H_4COOH$, т. пл. 149,5° (из воды). Магнитные измерения: III $\chi_{мол}$ —347 (выч.—356), VI, $\chi_{мол}$—588 (выч.—614). Значения χ умножены на 10^6. Б. М.

3949. Исправления к статье «Химия органических соединений фосфора. Часть I. Новые методы получения галоидных алкилов». Ландауэр, Райдон (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and titlepages. (англ.)
К РЖХим, 1954, 21656.

3950. Исправления к статье «Получение и свойства 2-фенилизофосфиндолина. Новый класс координационных металлических соединений». Манн, Миллар, Стюарт (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)
К РЖХим, 1955, 26268.

3951. К исследованию β-галоидированных эфиров ортофосфорной кислоты. Азар, Шабрие, Карейон-Жанти, Фьеве (Contribution à l'étude des éthers orthophosphoriques β-halogénés. Hazard René, Chabrier Pierre, Carayon-Gentil Abigaël, m-me, Fiévet Yvonne, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 9, 986—988 (франц.)

Взаимодействием $(C_6H_5O)_2POCl$ и $HOCH_2CH_2X$ (X = Cl и Br) в пиридине (0°, 24 часа) получены соответственно β-хлор-(I) и β-бромэтилдифениловые эфиры ортофосфорной к-ты (II). I, выход 70%, т. кип. 165—175°/0,5—0,1 *мм*; II не перегоняется, очищен повторным растворением в эфире. Исследован гидролиз I и II с целью найти условия, позволяющие омылять C_6H_5O-группы, не затрагивая Cl-атома. Найдено, что у I в 2 *M* водноспирт. р-ре NaOH омыляется (% C_6H_5O-групп, % Cl-атомов) при 20° за 5 мин. 47%, —; 15 мин. 54, —; 30 мин. 60, 1,3; 2 часа 65,7; 2; 4 часа 72, —; при 78° за 5 мин. 72, 3,1; 15 мин. 78, 6; 30 мин. 82,7, 8; 2 часа —, 36,3; 4 часа —, 49. В 4 *M* водноспирт. р-ре NaOH у I гидролизуется (% C_6H_5O-групп, % Cl-атомов) при 18° за 5 мин. 72, —; 15 мин. 85, 21; 30 мин. 87, 25; 6 час. —, 70. У II в 2 *M* водноспирт. р-ре NaOH омыляется (% C_6H_5O-групп, % Br-атомов) при 20° за 5 мин. 31, —; 15 мин. 46,2, 1; 30 мин. 54,5, 5,4; 2 часа 60, 8,9; 48 час. 82,20; при 78° за 5 мин. 75,17; 15 мин. 81,7, 26; 2 часа 82,4, 70. В одном опыте (48 час. 15°, 2 *M* р-р NaOH) образующийся при гидролизе фенол был удален и $(NaO)_2(O)POCH_2CH_2Cl$ выделен в чистом виде. Сделан вывод, что в I и II C_6H_5O-группы легко омыляются и оба в-ва могут служить для введения $(OH)_2POOCH_2CH_2$-группы в органич. молекулы. Особенно пригоден II, так как галоид в нем подвижнее. Взаимодействием II с теофиллином в водноспиртовой среде получено производное последнего с $(C_6H_5O)_2POOCH_2CH_2$-группой у N-атома, т. пл. 165°. И. В.

3952. Дихлорангидриды алкилсульфонамидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Егорова Н. Л., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1140—1141

Дихлорангидриды алкилсульфонамидофосфорных к-т (I) удобно получать по схеме $RSO_2N = PCl_3 + HCOOH \rightarrow CO + HCl + RSO_2NHPOCl_2$. Р-ция проходит при ~20° с очень хорошими выходами, во многих случаях почти количественно. I легко реагирует с водой, спиртами, алкоголятами, фенолятами, аммиаком, аминами и другими в-вами, содержащими активные атомы водорода, с образованием соответствующих производных алкилсульфонамидофосфорных к-т. 0,01 моля трихлорфосфазосульфоналкила ($RSO_2N = PCl_3$) смешивают с р-ром 0,01 моля безводн. HCOOH в 5 *мл* сухого C_6H_6, через 5—10 мин. начинается выделение CO и HCl. Реакционную смесь оставляют на 12 час. I (R = CH_3, *изо*-C_3H_7, $C_6H_5CH_2$) выпадают в виде кристаллов. Для выделения I (R = C_2H_5, C_4H_9, *цикло*-C_6H_{11}) в вакууме отгоняют р-ритель и остаток перекристаллизовывают из CCl_4 или петр. эфира I (R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 98, 78—81; C_2H_5, 96, 65—68; *изо*-C_3H_7, 85, 114—116; *н*-C_4H_9, 88,5, 70—72; $C_6H_5CH_2$, 92, 123—125; *цикло*-C_6H_{11}, 98, 90—92. См. РЖХим, 1954, 42935; 1955, 26261. М. Э.

3953. Из области органических инсектофунгицидов. XVII. Синтез амидов и гидразидов диалкокситиофосфорных кислот. Мельников Н. Н., Зенькевич А. Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 828—831

Синтезирован ряд амидов, гидразидов и фенилгидразидов диалкилтиофосфорных к-т (I). I получены перемешиванием при охлаждении раствора диалкилхлортиофосфата (II) в органическом р-рителе с соответствующим амином или гидразином, либо пропусканием NH_3 или газообразных аминов в р-р II. Получены следующие I (перечисляются: т. кип. в °C/*мм*; d_4^{20}, n_D^{20}): $(CH_3O)_2PSNH_2$ 105—108°/10, 1,2649; 1,4982; $(C_2H_5O)_2PSNH_2$ 112—115°/9, 1,1456; 1,4828; $(C_3H_7O)_2PSNH_2$, 82°/0,3, 1,0883, 1,4798; (*изо*-$C_3H_7O)_2PSNH_2$ 82°/0,025, 1,0563, 1,4670; $(C_4H_9O)_2PSNH_2$ 93—96°/0,1, 1,0407, 1,4715; $(CH_3O)_2PSN(CH_3)_2$ 77—78°/9, 1,1712, 1,4766; $(C_2H_5O)_2PSN(CH_3)_2$ 97—100°/3, 1,0622, 1,4635; $(C_3H_7O)_2PSN(CH_3)_2$ 79—82°/0,36, 1,0222, 1,4640; (*изо*-$C_3H_7O)_2$ $PSN(CH_3)_2$ 71°/0,6, 1,0070, 1,4585; $(C_4H_9O)_2PSN(CH_3)_2$ 132°/9, 09958, 1,4622; $(CH_3O)_2PSN(C_2H_5)$ 88—91°/9, 1,0905, 1,4780; $(C_3H_7O)_2PSN(C_2H_5)_2$ 81—82°/0,45, 1,0029, 1,4628; (*изо*-$C_3H_7O)_2PSN(C_2H_5)_2$ 100°/0,9, 1,0210, 1,4620; $(C_4H_9O)_2PSN(C_2H_5)_2$ 91—93°/0,3 0,9799, 1,4610; $(CH_3O)_2PSN(C_2H_5)$ 87—93/0,05, 1,1904, 1,5565; $(C_2H_5O)_2PSN(C_6H_5)(C_2H_5)$ 99—107/0,7, 1,1378, 1,5499; $(C_3H_7O)_2PSN(C_6H_5)(C_2H_5)$ 104—108 0,01, 1,0864, 1,5272; (*изо*-$C_3H_7O)_2PSN(C_6H_5)(C_2H_5)$ 81° (т. пл.) —, —, $(C_4H_9O)_2PSN(C_6H_5)(C_2H_5)$ 115°/0,025, 1,0697, 1,5245; $(CH_3O)_2PSN(CH_2CH_2OH)_2$ 136°/0,15, 1,2470, 1,5090; $(C_2H_5O)_2PSN(CH_2CH_2OH)_2$ 143—145°/0,035, 1,1742, 1,4945; $(C_3H_7O)_2PSN(CH_2CH_2OH)_2$ 149—151°/0,03, 1,1313, 1,4900; (*изо*-$C_3H_7O)_2PSN(CH_2CH_2OH)_2$ 103—110°/0,05, 1,1292, 1,4820; $(C_4H_9O)_2PSN(CH_2CH_2OH)_2$ 156—163°/0,05, 1,0916, 1,4850; $(CH_3O)_2PSNHNH_2$ 103—109°, —, —; $(C_2H_5O)_2PSNHNH_2$ 83—86°, —, —; $(C_3H_7O)_2PSNHNH_2$ 76—80°/0,04, 1,1031, 1,4896; (*изо*-$C_3H_7O)_2PSNHNH$ 123—129°, —, —; $(C_4H_9O)_2PSNHNH_2$ 110—115°/0,04, 1,0598, 1,5410; $(C_2H_5O)_2PSNHNHC_6H_5$ 62—65°, —, —, $(C_3H_7O)_2PSNHNHC_6H_5$ 57—62°, —, —, (*изо*-$C_3H_7O)_2PSNHNHC_6H_5$ 42—45°, —, —; $(C_4H_9O)_2PSNHNHC_6H_5$ 19—21°, —, —. Испытания синтезированных соединений на амбарном долгоносике показали, что они имеют слабое контактно-инсектицидное действие. Системным действием обладают только амиды диалкилтиофосфорных к-т и диметил- и диэтиламиды диметокситиофосфорной к-ты. Однако по силе и продолжительности действия указанные инсектициды уступают шрадану. Сообщение XVI см. РЖХим, 1954, 46341. Б. К.

3954. Приготовление и инсектицидное действие некоторых эфиров тиофосфорной и дитиофосфорной кислот. Драбек, Тихий (Príprava a insekticídna účinnosť niektorých esterov kyseliny tiofosforečnej a ditiofosforečnej. Drábek J., Tichý V.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 5, 290—295 (словац.; резюме русс., нем.)

Исследовано влияние некоторых хим. изменений в молекуле O,O-диалкил-S-[(1,2-дикарбэтокси)-этил]-дитиофосфатов (I), а именно: замена атома семиполярно-связанной серы на кислород и замена (1,2-дикарбэтокси)-этилгруппы на карбэтоксиметилгруппу. В первом случае получаются соединения типа O,O-диалкил-S-((1,2-дикарбэтокси)-этил)-тиофосфатов (II), во втором — типа O,O-диалкил-S-((1,2-карбэтокси)-метил)-дитио- и тиофосфатов (III). Все изменения в молекуле I приводят к снижению инсектицидной активно-

сти. II были получены конденсацией Na-соли диэтилтиофосфорной к-ты (IV) с алкилэфирами монобромянтарной к-ты. III были получены конденсацией IV с этиловым эфиром хлоруксусной к-ты в смеси CH_3CO-CH_3 и $C_6H_5CH_3$. Получены новые II $(RO)_2P(R'')$-$R'CH(COOR''')CH_2COOR'''$ (указаны соответственно $R, R'R'', R'''$, выход в %, т. кип. в °C/*мм* n_D^{20}): C_2H_5, S, O, C_2H_5 91, не указана, 1,4910; C_2H_5, S, O, C_2H_5, 56, 143—148/0,03, 1,4635; C_2H_5. $R=R''=S$, CH_3, 80, не указана, 1,4990; C_2H_5, S, O, CH_3, 52, 127—129/0,08, 1,4689; CH_3, $R'=R''=S$, CH_3, 92, не указана, 1,4995; *н*-C_3H_7, $R'=R''=S$, C_2H_5, 70, не указана, 1,4868. Получены новые III $(RO)_2P(R'')R'CH_2$-$COOR'''$: C_2H_5, $R'=R''=S$, CH_3, 82, 110/0,05, 1,5002; C_2H_5, O, S, CH_3, 60, 98—100/0,04, 1,4630; CH_3, $R'=R''=S$, CH_3, 84, 118/0,4, 1,5110; *н*-C_3H_7, $R'=R''=S$, CH_3, 71, 114/0,05, 1,4935. Б. Б.

3955. Некоторые *п*-мышьякзамещенные производные фенилаланина. Бреслер, Церешко (Some *p*-arsenic-substituted derivatives of phenylalanine. Bressler W. L., Ciereszko Leon S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2330—2331 (англ.)

Получены новые производные β-фенилаланина, содержащие в пара-положении группы — AsO_3H_2, —AsO или —As=As. Описываемые соединения обладают токсичным действием. Р-р 0,074 моля N-ацетил-*п*-нитрофенилаланина (I) (т. пл. 190—192°) в разб. р-ре $NaOH_2$ гидрировали (45 мин.) на скелетном Ni-катализаторе при 3,16 *ат*. При подкислении фильтрата HCl получили хлоргидрат α-N-ацетил-*п*-аминофенилаланина (II), выход 79%, т. пл. 235—240° (разл., из сп.-эф.). При гидрировании 26,6 *г* N-бензоил-*п*-нитрофенилаланина (т. пл. 200—202°) получили 23,3 *г* хлоргидрата α-N-бензоил-*п*-аминофенилаланина (III), т. пл. 218° (из ацетона-эф.). К охлажд. до 0—5° р-ру 0,02 моля III в разб. HCl постепенно добавили р-р 0,02 моля $NaNO_2$ в 18 *мл* воды. Полученную соль диазония при т.-ре ниже 15° постепенно прибавили к р-ру 4,6 *г* (Na_3AsO_3 и 0,5 *г* $CuSO_4$). Затем т-ру р-ра повысили до 50° и р-р подкислили разб. HCl. Выход *п*-$H_2O_3AsC_6H_4CH_2CH(NHCOC_6H_5)COOH$ (IV) 67%, т. пл. 258—260° (из водн. сп.). При гидролизе IV 6 н. HCl получили *п*-$H_2O_3AsC_6H_4CH_2CH(NH_2 \cdot HCl)COOH$, выход 87%, т. пл. 265° (разл.; из водн. сп.). Из II, в условиях получения IV, выход *п*-$H_2O_3AsC_6H_4CH_2CH$-$(NHCOCH_3)COOH$ (V) 52%, т. пл. 242—245° (из водн. сп.). В перемешиваемую суспензию 0,01 моля IV и 0,2 *г* KJ в 100 *мл* 2 н. HCl при 20° пропускали (2 часа) SO_2. Продукт отфильтровывали, растворяли в разб. NaOH и при действии разб. CH_3COOH осаждали *п*-$OAsC_6H_4CH_2CH(NHCOC_6H_5)COOH$ (VI), выход 75%, т. пл. 270—272°. При гидролизе VI 6 н. HCl получили *п*-$OAsC_6H_4CH_2CH(NH_2 \cdot HCl)COOH$, выход 89%, т. пл. 282—284° (разл.). При восстановлении 0,01 моля V посредством SO_2 выделили *п*-$OAsC_6H_4CH_2CH$-$(NHCOCH_3)COOH$, выход 88%, т. пл. 250—252°. Р-р 0,01 моля IV и 10 *мл* 2 н. NaOH в 100 *мл* воды прибавили к 50 *г* $NaHSO_3$ и 10 *г* в 400 *мл* воды и смесь перемешивали (2 часа) при 60°. После прибавления разб. HCl получили $[=AsC_6H_4CH_2CH(NHCOC_6H_5)$-$COOH$-$п]_2$ (VII), выход 63%, т. пл. 294—295°. При гидролизе VII 6 н. HCl образуется $[=AsC_6H_4CH_2CH(NH_2$-$HCl)COOH$-$п]_2$, выход 79%, т. пл. 282—285° (разл.). При восстановлении V посредством $NaHSO_3$ выделили $(=AsC_6H_4CH_2CH(NHCOCH_3)COOH$-$п]_2$, выход 47%, т. пл. 272—277° (разл.). М. Э.

3956. Двойные диазониевые соли арилдихлорстибинов типа $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$. Реутов О. А., Птицына О. А., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 2, 291—294

Взаимодействием ацетоновых р-ров двойных диазониевых солей $FeCl_3$ с р-рами арилстибиноксидов в спирту, насыщ. HCl-газом, получен ряд двойных диазониевых солей арилдихлорстибинов типа $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$; $ArSbX_2 + Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3 \rightarrow ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl + FeCl_3$ В чистом виде выделены соли, где $Ar =$ *о*-$CH_3OC_6H_4$, $Ar' = C_6H_5$, выход 89%, т. пл. 77—78°; C_6H_5, *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 50%, 82°; C_6H_5, *о*-$CH_3OC_6H_4$, 50%, 99—100°; C_6H_5, C_6H_5, 68%, 71—72°; *п*-$(NH_2)O_2SC_6H_4$, *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 14%, 114°; *п*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$CH_3COC_6H_4$, 63%, 98—99°; *п*-$O_2NC_6H_4$, C_6H_5, 48%, 74—75°; *п*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, 67%, 95°; *п*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$CH_3OC_6H_4$, 25%, 111—112°. В смеси с двойными солями типа $ArSbCl_2 \cdot (Ar'N_2Cl)_2$ получены соли: $Ar = C_6H_5$, $Ar' =$ *п*-$CH_3C_6H_4$; C_6H_5, *п*-$CH_3OC_6H_4$; C_6H_5, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$; C_6H_5, *п*-$C_2H_5OC_6H_4$; *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3OC_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$; *п*-$(H_2N)O_2SC_6H_4$, C_6H_5; *п*-$(H_2N)O_2SC_6H_4$, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$; *п*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, Следующие соли вообще не образовались: $Ar =$ *п*-$O_2NC_6H_4$, $Ar' =$ *п*-$O_2NC_6H_4$, *м*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, $Ar =$ *п*-$(H_2N)O_2SC_6H_4$, $Ar' =$ *п*-$O_2NC_6H_4$, *м*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, *п*-$CH_3COC_6H_4$, $Ar = C_6H_5$, $Ar' =$ *п*-$O_2NC_6H_4$, *м*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, *п*-$CH_3COC_6H_4$, $Ar =$ *п*-$CH_3C_6H_4$, $Ar' =$ *п*-$O_2NC_6H_4$, *м*-$O_2NC_6H_4$, *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, *п*-$CH_3COC_6H_4$, C_6H_5, вместо них образуются производные 5-валентной сурьмы типа $ArAr'SbCl_3$. Из полученных данных сделан вывод, что заместители I рода в Ar понижают устойчивость двойных солей, а II рода — повышают. Заместители II рода в Ar′ понижают устойчивость. Авторы считают, что эту зависимость можно объяснить только признав разложение двойных диазониевых солей не радикальной р-цией, как это в настоящее время принято считать, а гетеролитич. р-цией. Тогда устойчивость двойной соли можно объяснить зависимостью от влияния заместителя в Ar на свободную электронную пару Sb-атома и заместителя в Ar′ на частичный положительный заряд на C-атоме, связанном с диазогруппой. Н. В.

3957. Тетраацилоксисиланы в синтезе кетонов ряда селенофена. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 763—766.

Взаимодействием селенофена (I) с тетраацилоксисиланами в присутствии $SnCl_4$ получены этил-(II), *втор*-бутил-(III), *н*-бутил-(IV), циклопентил-(V) и фенил-2-селениенилкетоны (VI). 4,6 *г* Пропионовой к-ты, 30 *мл* C_6H_6 и 3,4 *г* $SiCl_4$ нагревают (60—100°) до прекращения выделения HCl-газа, вносят (охлаждение) 3,9 *г* $SnCl_4$ и затем 4 *г* I (10 мин., 15—20°, 15 мин., 60—70°), выход II 70%, т. кип. 110°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5840, d_4^{20} 1,4657; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 214—215°. III получают так же из 6,12 *г* метилэтилуксусной к-ты, 3,4 *г* $SiCl_4$, 4 *г* I и 3,9 *г* $SnCl_4$, выход 62%, т. кип. 118—119°/9 *мм*, n_D^{20} 1,5600, d_4^{20} 1,3308; ДНФГ, т. пл. 137,2—137,8°. IV получают из 6,12 *г* валериановой к-ты, 3,4 *г* $SiCl_4$, 4 *г* I и 3,9 *г* $SnCl_4$, выход 80%, т. кип. 129,5°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5615, d_4^{20} 1,3350; ДНФГ, т. пл. 156,2—157°. V получают из 2,7 *г* циклопентанкарбоновой к-ты, 1,5 *г* $SiCl_4$, 1,6 *г* I и 1,6 *г* $SnCl_4$, выход 82%, т. кип. 149°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5885, d_4^{20} 1,3916; ДНФГ, т. пл. 157,2—158,2°. VI получают из 7,32 *г* бензойной к-ты, 3,4 *г* $SiCl_4$, 4 *г* I и 3,9 *г* $SnCl_4$, выход 7%, т. кип. 160 162°/9 *мм*, т. пл. 57,5—58°; ДНФГ, т. пл. 229—230°. Н. В.

3958. Исправление к статье «Перфторалкильные реактивы Гриньяра. Часть II. Реакция гептафторпропилмагнийиодида с карбонильными соединениями и механизм восстановления при реакции Гриньяра» Хасельдине (Errata). J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1954, 12746. Ф-ла в конце реферата должна быть:

$$\left[\overset{H\curvearrowright CH_2}{R^1R^2\overset{+}{C}(-O-)}\;CH(-H)-O-C_2H_5 \;\; C_3H_7-Mg(J^-)\leftarrow O(C_2H_5)_2\right] \rightarrow R^1R^2CHOMg(C_3H_7)(C_2H_5)_2O\;J^- + CH_2=CH\overset{+}{O}(H)C_2H_5 \xrightarrow{H_2O} R^1R^2CHOH$$

3959. Исправления к статье «Изучение α-трифторметакриловой кислоты, α-трифторметилпропионовой кислоты и некоторых их производных». Б а к с т о н, С т е й с и, Т а т л о у (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1954, 44672.

3960. Дальнейшие исследования трифторметилпроизводных дифенила. П е т т и т, Т а т л о у (Further investigations of trifluoromethyldiphenyl derivatives. P e t t i t M. R., T a t l o w J. C.), J. Chem. Soc., 1954, March, 1071—1076 (англ.)

Описано получение трех изомерных трифторметилдифенилов (**Iа**, **Iб** и **Iв**) диазотированием соответствующих трифторметиланилинов (**IIа**, **IIб** и **IIв**) и гомолитич. замещением при р-ции полученных диазосоединений с C_6H_6, а также получение симметричных битрифтордифенилов (**IIIа**, **IIIб** и **IIIв**) по р-ции Ульмана из соответствующих иодбензотрифторидов (**IVа**, **IVб** и

$RC_6H_4-C_6H_4R'$ I, III, VI, XIX RC_6H_4R' II, IV

I $R=CF_3$, $R'=H$; II $R=CF_3$, $R'=NH_2$; III $R=R'=CF_3$;

IV $R=CF_3$, $R'=J$; VI $R=COOH$, $R'=H$; XIX $R=R'=COOH$;

а—орто-, б—мета-, в—пара-положение

IVв). При диазотировании **IIа** образуется также небольшое кол-во 2,2′-*бис*-(трифторметил)-диазоаминобензола (**V**). Гидролиз **Iа** конц. H_2SO_4 через стадию циклизации образующейся дифенилкарбоновой-2 к-ты (**VIа**) приводит к 9-оксофлуорену (**VII**). При нитровании **Iб** образуется 2-нитро-3′-трифторметилдифенил (**VIII**) и 4-нитро-3′-трифторметилдифенил (**IX**). Строение **VIII** установлено восстановлением до 2-амино-3′-трифторметилдифенила (**X**); окислением **IX** получена *м*-трифторметилбензойная к-та (**XI**), что указывает на расположение NO_2- и CF_3-групп в различных бензольных ядрах; при гидролизе **VIII** получают 2-нитродифенилкарбоновую-3′ к-ту (**XII**). При дальнейшем нитровании **VIII** получают 2,4,4′-тринитро-3′-трифторметилдифенил (**XIII**); при нитровании **IX** или 4-нитро-3-трифторметилдифенила (**XIV**) также получают **XIII**. Нитрозированием *n*-ацетамидобензотрифторида (**XV**) или диазотированием **IIв** и разложением полученных продуктов в присутствии C_6H_6 синтезируют **Iв**. При нитровании **Iв** получают 4-нитро 4′-трифторметилдифенил (**XVI**), превращающийся при гидролизе в 4-нитродифенилкарбоновую-4′ к-ту (**XVII**). При нагревании **IV** с Cu-бронзой получают соответствующие **III**. При гидролизе **IIIа** H_2SO_4 получают 9-оксофлуоренкарбоновую-4 к-ту (**XVIII**) вместе с небольшим кол-вом нейтр. в-ва, отличного от **XVIII**. При гидролизе **IIIб** и **IIIв** получают соответствующие дифенилдикарбоновые к-ты (**XIXб** и **XIXв**), охарактеризованные в форме своих эфиров. Нитрование **IIIа** дает 4,4′-динитро-2,2′-*бис*-(трифторметил)-дифенил (**XX**), **IIIб** — 4,4′-динитро-3,3′-*бис*-(трифторметил)-дифенил (**XXI**) и **IIIв** — 2,2′-динитро-4,4′-*бис*-(трифторметил)-дифенил (**XXII**). Диазотируют 25,1 *г* 3-амино-4-нитробензотрифторида в р-ре 25 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* лед. CH_3COOH при 10° насыщ. р-ром $NaNO_2$, затем приливают 80 *мл* 30%-ной фосфорноватистой к-ты, выдерживают 5 час. при 15° и 15 мин. при 100°, охлаждают, выливают в воду, фильтруют и перегонкой с паром выделяют *n*-нитробензотрифторид, выход 67%, т. пл. 37—39°. Аналогично из 5-амино-2-нитробензотрифторида получают *о*-нитробензотрифторид (**XXIII**), выход 69%. Восстанавливают 22 *г* **XXIII** в 100 *мл* диоксана H_2 в присутствии скелетного Ni (20 *ат*, 180°), после перегонки получают 14,7 *г* **IIа**, т. кип. 72—74°/21 *мм*. Диазотируют 24,4 *г* **IIа** в 45 *мл* конц. HCl (к-ты) и 25 *мл* воды 40%-ным р-ром $NaNO_2$, фильтрованием выделяют небольшое кол-во **V**, желтый, т. пл. 170—171,5° (из петр. эф.); фильтрат размешивают при 0—5° с 200 *мл* C_6H_6 и медленно приливают р-р 70 *г* $CH_3COONa\cdot3H_2O$ в 150 *мл* воды, размешивают 2 часа при 0° и 46 час. при 10—15°, бензольный слой отделяют и перегонкой из него выделяют 12,6 *г* **Iа**, т. кип. 114°/19 *мм*, т. пл. 15°. Аналогично из **IIб** получают **Iб**, выход 39%, т. кип. 115—118°/13 *мм*. 0,58 *г* **Iа** размешивают с 0,7 *мл* конц. H_2SO_4 при 100° 1 час, выливают в 30 *мл* воды и извлекают эфиром, эфирный р-р промывают р-ром NaOH и перегонкой выделяют 0,12 *г* **VII**, желтый, т. пл. 81—83° (из бзл.+ + петр. эф.). К р-ру 22,5 *г* **Iб** в 30 *мл* лед. CH_3COOH при 0° приливают смесь 6,2 *мл* HNO_3, *d* 1,5, и 5 *мл* конц. H_2SO_4, сначала нитромассу медленно нагревают, затем кипятят 45 мин., охлаждают и выливают на 250 *мл* воды, после чего извлекают эфиром и удалением р-рителя получают 10,8 *г* **IX**, т. пл. 83—85° (из сп.). Из спиртового фильтрата после кристаллизации **IX** выделяют **VIII**, желтоватые призмы, т. пл. 60—61,5° (из петр. эф.). 2,25 *г* **VIII** нагревают при размешивании с 5 *мл* конц. H_2SO_4 при 130—150° в течение 1 часа, по охлаждении разбавляют 100 *мл* воды и выделяют 1,95 *г* **XII**, т. пл. 208—209° (из водн. сп.). 11,4 *г* **IVб** нагревают с 8 *мл* конц. H_2SO_4 45 мин. при 120°, затем приливают 50 *мл* спирта и кипятят 30 мин., р-р выливают в воду, нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$, перегонкой выделяют 6,9 *г* этилового эфира *м*-иодбензойной к-ты (**XXIV**), т. кип. 164—165°/23 *мм*. Нагреванием 6,8 *г* **XXIV**, 6,4 *г* *о*-бромнитробензола и 12 *г* Cu-бронзы (Adams, Gairns, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2179) получают 1,49 *г*. **XII**, т. пл. 206—208°. 0,69 *г* **VIII** кипятят с 4 *г* Sn, 15 *мл* HCl (к-ты), 5 *мл* воды и 5 *мл* спирта и получают 0,54 *г* **X**; окислением 0,43 *г* **X** (2 *мл* конц. H_2SO_4, 5 *мл* воды и 3,44 *г* $KMnO_4$) выделяют 0,1 *г* **XI**, т. пл. 103—104°. 0,233 *г* **VIII** кипятят с 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* конц. HNO_3 40 мин., разбавлением смеси водой и извлечением эфиром получают 0,231 *г* **XIII**, т. пл. 152—154° (из сп.). 5 *г* **XV** растворяют в 25 *мл* лед. CH_3COOH и при 10° пропускают N_2O_3 около 4 час., р-р выливают в воду, осадок отфильтровывают, сушат и размешивают 24 часа при 15° с 50 *мл* C_6H_6, отделяют фильтрованием непрореагировавший **XV**, а из бензольного экстракта выделяют 1,5 *г* **Iв**, т. пл. 70° (из сп.). К смеси 1,8 *мл* $(CF_3CO)_2O$ и 0,95 *мл* этилнитрита при —15° прибавляют 1,48 *г* **XV**, р-р размешивают при 10—15° 24 часа с 25 *мл* C_6H_6, при 100° в вакууме удаляют р-ритель и остаток перегоняют с водяным паром, из отгона эфиром извлекают 0,37 *г* **Iв**. 1,8 *г* **IIв** в 2,5 *мл* CF_3COOH и 1 *мл* воды диазотируют 40%-ным р-ром $NaNO_2$, затем размешивают 24 часа при 25° с 25 *мл* C_6H_6, отделяют органич. слой и перегонкой выделяют 0 41 *г* **Iв**. 0,92 *г* **Iв**, 5 *мл* CH_3COOH, 0,3 *мл* HNO_3, *d* 1,5 и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 30 мин. и выделяют 0,45 *г* **XVI**, т. пл. 121—122° (из водн. сп.). 0,12 *г* **XVI** при 120—130° размешивают 45 мин. с 0,4 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в воду и извлекают эфиром 0,035 *г* **XVII**, т. пл. 338—340° (из водн. сп.). 11,9 *г* **IVа** кипятят 12 час. с 4,2 *г* Cu-бронзы, минер. осадок отфильтровывают и промывают эфиром, перегонкой выделяют 4,8 *г* **IIIа**, т. кип. 236—237°, т. пл. 32—33° (из водн. сп.). Аналогично, из 23,5 *г* **IVб** и 8,15 *г* Cu-бронзы (кипячение 19 час.) получают **IIIб**, т. кип. 237—240°, т. пл. 24,5—26° (из водн. сп.), и из 2,3 *г* **IVв** и 0,78 *г* Cu-бронзы (24 часа)

получают 0,51 *г* **IIIв**, т. пл. 92—93° (из водн. сп.). 0,88 *г* **IIIа** и 0,9 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 1 час при 100°, разбавляют 70 *мл* воды и извлекают эфиром 0,42 *г* 9-оксо-4-трифторметилфлуорена (**XXV**), т. пл. 125—126° (из сп.), оксим, т. пл. 165—166° (из водн. сп.); из подкисленного щел. экстракта выделяют 0,14 *г* **XVIII**, т. пл. 226—227°. При гидролизе 0,06 *г* **XXV** (1 *мл* 85%-ной H_2SO_4, 1 час, 120—130°) выделяют 0,011 *г* **XVIII** и 0,028 *г* **XXV**. 0,91 *г* **IIIа** размешивают при 20° с 6 *мл* конц. H_2SO_4 и приливают 0,4 *мл* HNO_3, *d* 1,5, перемешивают еще 16 час., выливают в 40 *мл* воды и извлекают эфиром 0,63 *г* **XX**, желтые кристаллы, т. пл. 137,5—138,5° (из водн. сп.). Аналогично из 1,40 *г* **IIIб** получают 0,98 *г* **XXI**, т. пл. 180—181° (из сп.), и из 0,086 *г* **IIIв** — 0,082 *г* **XXII**, т. пл. 121,5—123° (из сп.). Гидролизом 1,13 *г* **IIIб** (0,7 *мл* конц. H_2SO_4, 1 час, 130—150°) получают 0,38 *г* **XIXб**, т. пл. 346—348°, этиловый эфир **XIXб**, т. пл. 68°, и из 0,051 *г* **IIIв** (100°)—0,037 *г* **XIXв**, т. пл. выше 360°, метиловый эфир **XIXв**, т. пл. 214° (из бзл.). Л. Е.

3961. Изучение действия пероксидазы. Часть IX. Реакции, включающие расщепление C — F, C — Br и C — J-связей в ароматических аминах. Хьюз, Сондерс (Studies in peroxidase action. Part. IX. Reactions involving the rupture of the C — F, C — Br and C — I links in aromatic amines. Hughes G. M. K., Saunders B. C.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4630—4634 (англ.)

Аналогично окислению *n*-хлоранилина H_2O_2 в присутствии пероксидазы изучено окисление *n*-фторанилина (**I**). При этом выделены ди-*n*-фторанил-2,5-ди-*n*-фторанилино-*n*-бензохинона (**II**), ди-*n*-фторанил-2-амино-5-*n*-фторанилино-*n*-бензохинона (**III**) и, в противоположность случаю хлорпроизводного, только следы 4,4′-дифторазобензола (**IV**). Достаточно высокая конц-ия F^- ($7 \cdot 10^{-3}$ моля), развивающаяся при р-ции, тормозит действие пероксидазы, что обусловливает низкий выход продуктов окисления. При окислении *n*-броманилина (**V**) наряду с аналогичными анилами (**VI** и **VII**) получают 17,5% 4,4′-дибромазобензола (**VIII**). Окисление *n*-иоданилина (**IX**) осложняется тем, что выделяющийся при р-ции J^- окисляется до J_2, который, взаимодействуя с неизмененным **IX**, дает 2,4-дииоданилин (**X**). Основными же продуктами р-ции являются 4,4′-дииодазобензол (**XI**) и анил (**XII**). Образование подобных продуктов объясняется симметричным и несимметричным соединением первоначально образующихся свободных радикалов (**а** и **б**), что

n-XC_6H_4N ... NHR ... *n*-XC_6H_4NH ... *n*-XC_6H_4N — II, III, VI—VIII; •NH ... X — а; NH ... X• — б

II R=*n*-C_6H_4F, X=F;
III R=H, X=F;
VI R=*n*-C_6H_4Br, X=Br;
VII R=H, X=Br;
VIII R=H, X=J

может давать начало соответственно азопроизводным или анилам. Отношение этих продуктов зависит от степени локализации свободного электрона у C или N. **I** получен из *n*-фторнитробензола гидрированием над скелетным Ni (40°, 50 *ат*) или восстановлением Sn + HCl с выходом 80—85%. 10 *г* **I** в ацетатном буферном р-ре (pH 4,73) окисляют порциями по 2 *мл* H_2O_2 и 1 *мл* пероксидазы из хрена, так что общий объем H_2O_2 составляет 40 *мл*. Получают 2,5—3,5 *г* красно-коричневого осадка, 5,4 *г* которого извлекают последовательно петролейным эфиром и эфиром. Из экстракта петролейным эфиром получено 3,37 *г* в-ва, 2,15 *г* которого после хроматографирования на Al_2O_3 в бензоле дали 35 *мг* **II**, т. пл. 261—262° и 1,30 *г* **III**, т. пл. 191—192° (из CH_3OH-C_6H_6). Из эфирного р-ра получено 1,26 *г* в-ва, 885 *мг* которого при хроматографировании дали фракцию (1 *мг*), содержащую следы **IV**, 10 *мг* **II** и 306 *мг* **III**; ацетильное производное **III**, т. пл. 211° (из сп.). При нагревании 98 *мг* **III** с 10 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* H_2O и 1 *мл* **I** получают 75 *мг* неочищ. **II**. Строение **II** подтверждено синтезом его бензофуразаноксида нагреванием смеси 405 *мг* **II** с 4 *мл* **I** и 450 *мг* хлоргидрата **I** в течение 20 мин. при 150—155°. В аналогичных условиях подвергнуты окислению 17,6 *г* **V** и получено 2,83 *г* в-ва из петролейного эфира и 0,5 *г* из эфира. 1,53 *г* первого после хроматографирования в C_6H_6-петр. эф. (1 : 1) на Al_2O_3 дали 0,27 *г* **VIII**, 30 *мг* **VI**, т. пл. 256° и 740 *мг* **VII**, т. пл. 217° (из сп.). Нагревание 98 *мг* **VII** в 25 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* H_2O с 0,5 *г* **V** дает **VI**. Строение **VI** подтверждено аналогично **II**. Окисление **IX** в аналогичных условиях дало 0,46 *г* **XI**, т. пл. 237—238° (сублим), 3,45 *г* **XII**, т. пл. 214—215° (из хлф.- сп.), ацетильное производное, т. пл. 218° (из сп.) и 0,20 *г* **X**, выделенного из маточных р-ров от **XII**. Строение **X** подтверждено получением его при иодировании анилина. К 0,02 моля дихлорамина-Т в 100 *мл* CH_3COOH медленно прибавляют 0,02 моля NaJ. Полученный р-р по каплям прибавляют в р-р 0,02 моля анилина в 50 *мл* CH_3COOH. После разбавления водой получают 70% **X**, т. пл. 94—96° (из сп.). Часть VIII см. РЖХим, 1954, 37643. В. Б.

3962 Д. Исследования в ряду оксиндола. Рид (Studies in the oxindole series. Reid Theodore Lesile. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 483—484 (англ.)

Исследование ИК- и УФ-спектров алкилированных оксиндолов показало, что в ряде случаев алкил присоединяется не к атому O (как предполагалось), а к атому C. Соединение, описанное как 1-метил-2-(β-диметиламиноэтокси)-индол (Palazzo J., Rosnati V., Gazz. chim. ital., 1952, **82**, 584—594), полученное взаимодействием 1-метилоксиндола (**I**) с β-диметиламиноэтилхлоридом в присутствии NH_2Na обнаруживает в ИК-спектре характерную для карбонила линию и представляет 1-метил-3-(β-диметиламиноэтил)-оксиндол (**II**). 2,3-дигидро-8-метилфуро-[2,3-в]-индол, полученный внутримолекулярным O-алкилированием (Julian P. L. и др., J. Amer.Chem.Soc., 1948, **70**, 174—179), представляет 1-метил-3,3-диметиленоксиндол (**III**) — продукт C-алкилирования. Автор считает, что при алкилировании 3-изопропилоксиндола (**IV**) Шварц (Monatsh. chem., 1903, **24**, 568—578) исходил не из **IV**, а из анилида изовалериановой к-ты и получил O-алкилированный анилид, а не оксиндол. Na-соль 1-метил-3-оксиметиленоксиндола с CH_3J образует 1-метил-3-метоксиметиленоксиндол (**V**), который при восстановлении дает 1-метил-3-метоксиметилоксиндол. Химически эта ф-ла подтверждена озонированием **V** с образованием 1-метилизатина. В-во, полученное при расщеплении алкалоидов группы оксиндола (Barger и др., J. Organ. Chem., 1939, **4**, 418—427) с эмпирич. ф-лой $C_{10}H_9ON$, представляет собой 3,3-диметиленоксиндол. 3-изопропилдиоксиндол и 3-этинилдиоксиндол были синтезированы из изатина и соответствующего металлорганич. соединения. Получить оксиндолы каталитич. восстановлением диоксиндолов не удалось. Диазометан с 1-метил-3-оксиметиленоксиндолом в эфир. р-ре образует 1-метил-2-метокси-3-формилиндол; в р-ре CH_3OH образует **V**. Усовершенствован общий метод получения 3-алкилпроизводных 1-алкилоксиндолов. При взаимодействии оксиндола с эквивалентным кол-вом NaH в C_6H_6 образуется анион, который вступает в р-цию с соответствующим галоидалкилом. Этим методом получены 1,3-диметилоксиндол, 1-метил-3-(β-бромэтил)-оксиндол и **II**. Дать общий

метод синтеза 2-галоидоиндолов не удалось. IV при действии PCl_5 образует 3-хлор-3-изопропилоксиндол. I с $SOCl_2$ дает яркоокрашенный, повидимому, димерный продукт. Я. Г.

См. также раздел *Промышленный органический синтез и рефераты:* Соединения алифатич. 3654, 3656, 3657, 3663, 4004, 4005, 4419, 4748, 4750, 4760, 5009, 5011, 5032, 5033, 5040—5042, 5232; алициклич. 3644, 5039, 5064, 5117; ароматич. 3641, 3643, 3646, 3648, 3649, 3653, 3658, 4440, 4445, 4449, 4910—4914, 4915—4928, 4930—4933, 4979, 5032, 5034, 5038, 5042, 5048, 5064; гетероциклич. 3647, 4934, 4979, 5031, 5036, 5039, 5043—5047, 5117, элементорганич. 3450, 5033, 5037; с мечеными атомами 4042, 4043

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

3963. Окисление углеводов периодатом в респирометре Варбурга. Перлин (Oxidation of carbohydrates with periodate in the Warburg respirometer. Perlin A. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4101—4103 (англ.)

Исследована скорость окисления углеводов периодатом в р-ре $NaHCO_3$ ($<0,02$ *M*) в атмосфере CO_2 в респирометре Варбурга (объем сосуда 15—16 *мл*); измеряется избыточное давление CO_2, вытесняемой образующейся HCOOH. Навеска моно- и олигосахаридов 0,2—2 *мг*. Редуцирующие дисахариды с 1,6-связями (мальтоза, лактоза) дают избыточное кол-во CO_2. Окисление происходит при pH 5,7 в течение 20—40 час.; для полисахаридов оно протекает в 4 раза быстрее, чем при обычном методе с титрованием (pH 4,5). Измерения можно проводить при более низких pH (применяя сосуды большего объема), а также при pH 7,5—8, когда обычный метод не применим. Б. З.

3964. Фосфаты углеводов. Часть I. Синтез производных некоторых фосфорилированных альдегидо-сахаров. Баркли, Фостер, Оверенд (Carbohydrate phosphates. Part I. Synthesis of derivatives of some aldehydo-sugar phosphates. Barclay J. L., Foster A. B., Overend W. G.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2505—2511 (англ.)

Осуществлен синтез 6-дифенилфосфатов диэтилмеркапталей 2,3,4,5-тетраацетил-(I) и 2,3,4,5-тетрабензоил-D-галактозы (II), 3,4,5-триацетил-2-дезокси-D-галактозы (III) и 3,4,5-триацетил-2-дезокси-D-глюкозы (IV). I—IV получены из соответствующих 6-тритильных производных (V—VIII) путем избирательного отщепления тритильной группы HBr и последующего ацилирования образующихся 6-оксисоединений (IX—XII) $(C_6H_5O)_2POCl$ (XIII); при обессеривании I $HgCl_2$ + + $CdCO_3$ получен 6-дифенилфосфат 2,3,4,5-тетраацетил-альдегидо-D-галактозы (XIV). Обнаружено, что при действии избытка HBr VII и VIII расщепляются, не образуя 6-бромпроизводных. 20 *г* 6-ацетата IX в водн. ацетоне обессеривают 3,6 моля $HgCl_2$ и избытком $CdCO_3$ (Wolfrom, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 2464), выход этилата 2,3,4,5,6-пентаацетил-альдегидо-D-галактозы 75%, т. пл. 126—128°. V и VI обрабатывают HBr в CH_3COOH при 0°, как описано ранее (Wolfrom и др., J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 713), и получают IX и X, выход 67%, т. пл. 96°, $[\alpha]_D^{20} - 6°$ (*c* 2). 3 *г* IX в 12 *мл* пиридина и 2 *г* XIII (0°, 12 час.) дают I, выход 93%, т. пл. 82° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} - 6°$ (*c* 2). К 11,6 *г* I и 17 *г* $CdCO_3$ в 50 *мл* ацетона и 17 *мл* воды прибавляют за 1 час 15 *г* $HgCl_2$ в 45 *мл* ацетона, перемешивают 20 час., добавляя $CdCO_3$, фильтруют, упаривают, экстрагируют 200 *мл* теплого $CHCl_3$, промывают 10%-ным KJ и водой, упаривают и кристаллизуют из CH_3OH; выход метилата XIV 49%, т. пл. 97° (из ацетона эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{18} + 24°$ (*c* 2), семикарбазон, т. пл. 152° (из CH_3OH). 2 *г* X в 10 *мл* пиридина и 1 *г* XIII (35°, 48 час.; затем 60°, 30 мин.) дают II, выход 56%, т. пл. 60—62° (из сп.-*н*-амилового сп.), $[\alpha]_D^{17} - 4°$ (*c* 2). 1 *г* диэтилмеркапталя 2-дезокси-D-галактозы (XV), $[\alpha]_D^{18} + 45°$ (*c* 0,8; сп.); в 80 *мл* пиридина и 1,03 *г* трифенилхлорметана (~20°, 30 час.) дают 6-тритильное производное XV, выход 46%, т. пл. 92° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{17} +$ + 24,8° (*c* 1,29). 19 *г* XV в 80 *мл* пиридина обрабатывают 19,6 *г* трифенилхлорметана (35°, 30 час.), а затем 106 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (35°, 30 час.); выход VII 66%, т. пл. 91° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} - 10,7°$ (*c* 3). Аналогично из 10 *г* диэтилмеркапталя 2-дезокси-D-глюкозы в 63 *мл* пиридина, 10,4 *г* трифенилхлорметана и 56 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают VIII, выход 78%, т. пл. 104° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} + 43,3°$ (*c* 3). К р-ру 10 *г* VII в миним. кол-ве CH_3COOH при 0° прибавляют 0,95 моля 10%-ного HBr в CH_3COOH, через 1 мин. фильтруют, немедленно разлагают льдом + $NaHCO_3$, извлекают $CHCl_3$, упаривают, водой и CH_3OH отделяют 0,2 *г* VII, а XI выделяют перегонкой, выход 79%, т. кип. 200—205° (баня)/0,1 *мм*, n^{18} 1,5004, $[\alpha]_D^{20}$ + 23,3 (*c* 3,18). Аналогично из 10 *г* VIII получают 0,63 *г* VIII и XII, выход 62%, т. кип. 190—200° (баня)/0,01 *мм*, n^{17} 1,5159, т. пл. 73° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} + 38,7°$ (*c* 3). 0,6 *г* XII с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* пиридина дают 0,48 *г* 6-ацетата XII, т. пл. 76°, $[\alpha]_D^{18} + 35°$ (*c* 2; CH_3OH); 0,9 *г* XII в 5 *мл* пиридина и 0,3 *г* CH_3SO_2Cl при 0° дают 0,63 *г* 6-мезилата XII, $[\alpha]_D^{17} + 36°$ (*c* 1,82). К 2,5 *г* VII в 15 *мл* CH_3COOH прибавляют 2 моля 20%-ного HBr в CH_3COOH, через 5 мин. при 20° фильтруют, разлагают льдом + $NaHCO_3$ и экстрагируют $CHCl_3$; получают 0,9 *г* этилтрифенилметилсульфида, т. пл. 127° (из CH_3OH). Аналогично из 2,5 *г* VIII получают 0,5 *г*. в-ва, т. кип. 170—175° (баня)/0,01 *мм*, т. пл. 73° (из CH_3OH). 10 *г* XI в 40 *мл* пиридина с 6,8 *г* XIII (0°, ~12 час.) дают III, выход 79%, n^{15} 1,5196, $[\alpha]_D^{15} + 12°$ (*c* 2), а 3,2 *г* XII в 15 *мл* пиридина с 1,23 *г* XIII дают IV, выход 80%, n^{18} 1,5195, $[\alpha]_D^{17} + 32°$ (*c* 1,1). Все $[\alpha]_D$ определялись в $CHCl_3$. М. К.

3965. О каталитических превращениях терпенов. V. Каталитическое превращение Δ^3-карена над метатитановой кислотой. Рудаков Г. А., Марчевский А. Т. В кн.: Сб. статей по общ. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, **2**, 1432—1445

Δ^3-Карен (I) в присутствии 1—2% метатитановой к-ты в атмосфере CO_2 при 130—140° (нагревают до тех пор, пока $[\alpha]_D$ не достигнет + 22,5°, а n_D^{20} 1,477) частично изомеризуется в Δ^4-карен (II). На основании разгонок найдено, что продукт изомеризации состоит из: II 15% (т. кип. 167,5—168°, n_D^{20} 1,4747, d_4^{20} 0,8617, α_D + + 77,0°, $[\alpha]_D$ + 89,37°); I 53%; моноциклич. терпенов (III) 27%; полимеров 5%. В числе III имеется 1-метил-3-изопропилиден-Δ'-циклогексен ~2% (т. кип. 188,5°, n_D^{20} 1,5142, d_4^{20} 0,8644, $[\alpha]_D$ 0°), дипентен 4—5%, терпинолен (нечистый) 8—10%, *l*-лимонен и α-терпинен. Строение II доказано окислением его в среде ацетона $KMnO_4$ (—3°, —8°, 14 час.); получена 1,1-диметил-2-

γ-кетобутилциклопропан-3-карбоновая к-та (IV), n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,058, $[\alpha]_D + 29,9°$ (*с* 6,67, сп.), очищ. через семикарбазон (т. пл. 182—182,5°). Дальнейшее окисление **IV** с помощью NaBrO дало 3-карбокси-1,1-диметилциклопропан-2β-пропионовую к-ту, т. пл. 103—103,5° (из H_2O), $[\alpha]_D + 29°$ (*с* 6,5, хлф.), эквивалент нейтр-ции 95,6. Гидрированием **II** в присутствии Pt-черни получен каран (**V**), т. кип. 166°/779 *мм*, n_D^{24} 1,44902, d_4^{20} 0,8317, $[\alpha]_D - 15,48°$. Таким же гидрированием из **I** получен **V**, т. кип. 168,5°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4552, n_C^{20} 1,45324, n_F^{20} 1,46148, d_4^{20} 0,8398, $[\alpha]_D$ —4,88°; разница констант **V**, полученного из **II** и **I**, объяснена *цис-транс* изомерией. Из скипидара *Pinus sylvestris* выделен чистый Δ^3-карен, n_D^{20} 1,4722, d_4^{20} 0,8644, $[\alpha]_D + 17,7°$. С. Е.

3966. Исследования в ряду камфоры. II. Лактоны, родственные по структуре камфоре. Кюэнье (Recherches dans la série du camphre: II.— Lactones de structure apparentée au camphre. Cuingnet Étienne), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 221—224 (франц.)

В связи с интересными физиологич. свойствами природных лактонов осуществлен синтез замещ. бутиролактонов, близких по структуре к камфоре. Действием CO_2 на Mg- (или лучше Na-) производное 2-этинилборнеола-2 получена 3- (*трет.*-борнеол-2′)-пропин-2-овая-1 к-та (**I**). Полное гидрирование **I** (на Pt из PtO_2) дало спиро-4(2)-борнилбутиролактон (**II**); частичное гидрирование **I** (над Pd) привело к Δ^2-спиро-4(2)-борнилбутиролактону (**III**). При действии $(CH_3)_2NH$ (**IV**), $(C_2H_5)_2NH$ или пиперидина на метиловый эфир **I** (**V**) проходит р-ция присоединения по тройной связи (аминный остаток вступает в положение 3) с одновременной циклизацией (отщепление CH_3OH) и образуются Δ^2-спиро-4(2)-борнил-3-диметиламинобутиролактон (**VI**), Δ^2-спиро-4(2)-борнил-3-диэтиламинобутиролактон (**VII**), и соответственно Δ^2-спиро- 4(2)-борнил-3-пиперидинобутиролактон (**VIII**).

R; CH_2CH_2R; OH; III,VI-VIII; IX, X

III R=H, **VI** R=N $(CH_3)_2$,
VII R=N $(C_2H_5)_2$,
VIII R=N-пиперидил,
IX R=CH_2OH,
X R=CONHNH$_2$

Структура **II** подтверждена восстановлением посредством $LiAlH_4$ до насыщ. гликоля (**IX**), образованием гидразида 2-(*трет*-борнеол-2′)-пропионовой к-ты (**X**) при действии гидразингидрата(**XI**) на **II**, медленным щел. гидролизом **II** в водно-спирт. р-ре. **VI**—**VIII** не обладают основными свойствами. К р-ру C_2H_5MgBr (28 *г* C_2H_5Br, 6*г* Mg, 50 *мл* абс. эфира) добавляют по каплям 10 *г* 2-этинилборнеола-2 (**XII**) в 100 *мл* сухого C_6H_6, отгоняют эфир, кипятят 1 час, перемешивают 24 часа в автоклаве с 100 *г* сухого льда, через 48 час. смесь разлагают разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, упаривают, обрабатывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, промывают эфиром, осаждают разб. H_2SO_4, получают **I**, выход 28%, т. пл. 164° (из эф.-циклогексана). В 400 *мл* жидкого NH_3+ 0,3 *г* $Fe(NO_3)_3$ растворяют 1 *г* Na, пропускают ток сухого воздуха до исчезновения синей окраски и затем растворяют еще 14 *г* Na порциями по 0,5 *г*, понемногу добавляют р-р 44 *г* **XII** в 200 *мл* сухого эфира, перемешивают 2 часа, через 24 часа отгоняют NH_3 в токе N_2, разбавляя смесь 200 *мл* эфира, добавляют понемногу 100 *г* сухого льда, на следующий день извлекают 5%-ным р-ром соды, из щел. р-ра осаждают **I** HCl (к-той), выход 87%, бензилизотиурониевая соль, т. пл. 181—182° (из этилацетата-CH_3OH); **V** (**I**, абс. CH_3OH, 5 капель конц. H_2SO_4, кипячение 10 час.), выход 90%, т. кип. 123—126°/1 *мм*, т. пл. 58,5° (из петр. эф.), этиловый эфир **I** (аналогично **V**), выход 92%, т. кип. 112—115°/0,5 *мм*, амид **I** (1,2 *г* **V**, насыщ. р-р NH_3 в CH_3OH, 48 час.), выход 0,9 *г*, т. пл. 153° (из сп.); гидразид **I** (**V**, 95%-ный **XI**), выход колич., т. пл. 167—168°, затем 204° (разл.; из этилацетата). 2,2 *г* **I** гидрируют в абс. спирте над 5%-ным Pd/C, выделяют разгонкой 1,2 *г* **III**, т. кип. 120°/1 *мм*, т. пл. 87,5° (из петр. эф.); при гидрировании **I** над скелетным Ni получают 0,8 *г* **III**. 2,2 *г* **I** гидрируют в абс. спирте над Pt (из PtO_2), разгонкой выделяют **II**, т. кип. 120—122°/1 *мм*, т. пл. 85,5°. 2,08 *г* **II** в 20 *мл* эфира восстанавливают 50%-ным избытком р-ра $LiAlH_4$, нагревают 1 час при 40°, обычно выделяют 1,8 *г* **IX**, т. пл. 118° (из циклогексана). 0,5 *г* **II**, 0,5 *мл* **XI** нагревают 4 часа на водяной бане, получают 0,5 *г* **X**, т. пл. 131° (из этилацетата-циклогексана). При стоянии смеси 1 *г* **V** с 1,5 *г* безводн. **IV** при обычной т-ре получают 0,95 *г* **VI**, т. пл. 129° (из циклогексана, возгонка при 125—127°/1 *мм*); аналогично (стояние 8 дней) получены **VII**, т. кип. 153—155°/1 *мм*, т. пл. 85° (из петр. эф.); 1,8 *г* **VIII** из 2,3 *г* **V**, т. пл. 121° (из циклогексана, возгонка при 118—119°/1 *мм*). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 45992. Л. Я.

3967. О реакции *d*-3,4-эпоксикарана с порошкообразным натрием. Кучинский, Хабудзинский (O reakcji *d*-3,4-epoksykaranu ze sproszkowanym sodem. Kuczyński Henryk, Chabudziński Zenon), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 437—449 (польск.; резюме нем., англ., русс.)

При р-ции *d*-3,4-эпоксикарана (**I**) с Na-порошком (**II**) выделены кислородсодержащие соединения ряда карана. К 300 *мл* сухого C_6H_6 добавляют 23 *г* **II** и, по каплям, 0,5 моля **I**, кипятят 24 часа, осадок трижды кипятят с C_6H_6, соединенные бензольные р-ры промывают водой до исчезновения щел. р-ции и разгоняют в вакууме, выделяя фракции: углеводородную, выход 11%, т. кип. 163—164°/750 *мм*, $[\alpha]_D^{20} + 5,60°$, 1,89 двойных связей (более подробно не изучалась); кетонную (КФ), выход 62,6%, и спиртовую (СФ), выход 8,3%. КФ состоит главным образом из *l*-каранона-3 (**III**), выделяемого через семикарбазон **III** (**IV**), т. пл. 201° (из сп.). Смесь 48 *г* **IV**, 1,5 *л* пентана и 1 *л* 1 н. H_2SO_4 встряхивают до исчезновения кристаллов **IV**, органич. слой промывают р-ром $NaHCO_3$, после отгонки р-рителя перегоняют с паром, выход **III** 30,5 *г*, т. кип. 98—99°/19 *мм*, $[\alpha]_D^{20} - 139$—140°. Нагреванием смеси 0,4 моля **IV**, 400 *мл* свежеперегнанного $(CH_2OH)_2$, 50 *г* KOH и 35 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают после обычной обработки 30 *г* *d*-карана, т. кип. 168—168,5°, $[\alpha]_D^{20} + 25,57°$. 10 *г* **III** нагревают 2 часа с 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4, перегоняют с паром, извлекают пентаном, получают карвенон (идентифицирован в виде оксима и продукта конденсации с бензальдегидом). 26 *г* **III** в 200 *мл* абс. спирта восстанавливают при помощи 20 *г* Na, получают смесь стереоизомерных спиртов, из которых выделены фракции: т. кип. 109,5—110°/20 *мм* (3,1 *г*), $[\alpha]_D^{20}$ —36,7°, и т. кип. 110—111°/20 *мм* (18,1 *г*), $[\alpha]_D^{20}$ —37,4°. 19 *г* полученного спирта нагревают с 25 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (**V**) и 10 *мл* пиридина, выделяют соответствующий эфир, выход 36,2 *г*, т. пл. 53—54°; при перекристаллизации из CH_3OH выделяют 0,6 *г* эфира с т. пл. 63—64°, $[\alpha]_D^{20} + 5,6°$ (*с* 1,3; бзл.), и 2,7 *г* эфира с той же т-рой плавления, $[\alpha]_D^{20} + 1,2°$ (*с* 1,3; бзл.); остальные фракции эфира (левовращающие) омыляют спирт. р-ром щелочи, выделяя спирт с $[\alpha]_D^{20}$ —40,20°; 7 *г* этого спирта нагревают 3 часа со смесью 10 *г* свежевозо-

гнанного $о\text{-}C_6H_4(CO)_2O$ (VI) и 12 *мл* безводн. пиридина, получая кислый фталат (VII), выход неочищ. 13,5 *г*, т. пл. 151,5° (дважды из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}-60{,}4°$ (*с* 1; хлф.); при омылении VII (нагревание с 10%-ным KOH) получают *l*-каранол-3, т. кип. 110°/20 *мм*, $[\alpha]_D^{20}-67{,}1°$. 18 *г* СФ нагревают 3 часа с 25 *г* VI и 30 *мл* сухого пиридина, фильтруют, перегоняют с паром, из остатка после многократной кристаллизации получают 2,4 *г* продукта, аналогичного VII (по т-ре плавления); из дистиллата получают 11,6 *г* фракции с т. кип. 87,5—88,5°/8 *мм*, т. пл. 28°, $[\alpha]_D^{20}+20°$ (*с* 1; бзл.), которая не окисляется смесью Бекмана, с V дает эфир, т. пл. 108°, $[\alpha]_D+1°$, при омылении (10%-ный р-р KOH) дает спирт, т. пл. 32°, $[\alpha]_D^{20}+22°$ (*с* 1, бзл.).

Т. А.

3968. Синтезы производных камфоры. VIII. Изомеризация дигалоид-α,π-D-камфоры при помощи дымящей серной кислоты. (Дополнение 2). *α-транс*-π-Дигалоид-D-камфор-ω-сульфоновая кислота. Нисикава, Хагизара (樟脳誘導體の合成研究. 第 8 報. α, π-Dihallocamphor の發烟硫酸による異性化. 補遺.その 2. *α-trans*-π-Dihalo-α-camphor-ω-Sulfonic Acid について. 西川正元, 萩原彦一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 1, 81—84 (япон.; резюме англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение 7, РЖХим, 1956, 927) установлено, что при действии дымящей H_2SO_4 на α,π-дихлор-D-камфору (I) или α-хлор-π-бром-D-камфору (II) помимо 6-*транс*-π-дихлор-D-камфоры (III) или 6-хлор-π-бром-D-камфоры (IV) и

CH_2SO_3H; ClH_2C; CH_3; O; Cl; V $\xrightarrow{-HCl}$ $[C_{10}H_{13}OCl]<SO_2/O$ IX → $[C_{10}H_{14}O]<SO_2/O$ X

α,ω-дихлор-D-камфор-π-сульфоновой к-ты (или α-хлор-ω-бром-D-камфор-π-сульфоновой к-ты) образуются *α-транс*-π-дихлор-D-камфор-ω-сульфоновая к-та (V) (соответственно α-хлор-*транс*-π-бром-D-камфор-ω-сульфоновая к-та (VI)). Выход V и VI увеличивается при уменьшении кол-ва дымящей H_2SO_4, используемой для изомеризации. В отличие от π-сульфоновых к-т V и VI не отщепляют SO_3H-группы при нагревании в водн. р-ре; однако *α-транс*-π-дихлор-D-камфор-ω-сульфобромид (VII) при нагревании в ксилоле теряет SO_2 и превращается в *α-транс*-π-дихлор-ω-бром-D-камфору (VIII). V при длительном нагревании с разб. H_2SO_4 (1:1) образует хлорсульфолактон (IX), который при восстановлении ($Zn\text{-}CH_3COOH$) дает сульфолактон (X). 100 *г* измельченной I постепенно растворяют в 140 *мл* охлажд. 10%-ного олеума, через 24 часа (холодильник) выливают на лед, отделяют 20 *г* III, маточный р-р (~1,5 *л*) извлекают эфиром, из эфирного слоя выделяют 100 *г* неочищ. сульфокислоты, растворяют в воде, нейтрализуют $NaHCO_3$, р-р выпаривают, получают 55 *г* Na-соли V, т. пл. 305° (разл., из сп.) $[\alpha]_D^{17}+67{,}5°$ (0,5%-ный спирт. р-р); 2 *г* Na-соли V восстанавливают в 10 *мл* лед. CH_3COOH 2 *г* Zn (нагревание на водяной бане 2 часа), получают 1,2 *г* Na-соли *транс*-π-хлор-D-камфор-ω-сульфоновой к-ты, т. пл. 260° (из метанола), $[\alpha]_D^{30}+55{,}8°$ (1,03%-ный спирт. р-р). Аналогично Na-соли V из 100 *г* II получена Na-соль VI, выход 17 *г* (одновременно получено 47 *г* IV), т. пл. > 300°, $[\alpha]_D^{25}+62{,}6°$ (1%-ный спирт. р-р). К смеси 50 *мл* C_6H_6, 12 *г* PBr_3 и 7,5 *г* Br_2 прибавляют 9 *г* Na-соли V, через 7 час. выливают на лед, извлекают эфиром, получают 8 *г* VII, т. пл. 112° (из эф.), $[\alpha]_D^{30}+74{,}5°$ (1%-ный спирт. р-р). 2 *г* VII в 10 *мл* ксилола кипятят до прекращения выделения SO_2 (~1,5 часа), отгоняют ксилол, получают 1 *г* VIII, т. пл. 84° (из метанола), $[\alpha]_D^{30}+58{,}8°$ (1%-ный спирт. р-р). α-хлор-*транс*-π-бром-D-камфор-ω-сульфохлорид (8 *г* Na-соли VI, PCl_5, C_6H_6, кипячение 2 часа), выход 7 *г*, т. пл. 115° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{31}+72°$ (1%-ный р-р в хлф.). 20 *г* K-соли V, 20 *г* конц. H_2SO_4 и 20 *мл* воды нагревают 3 дня на водяной бане, кипятят 1 час, добавляют воды, получают 5 *г* IX, т. пл. 216° (из метанола), $[\alpha]_D^{13}+6{,}2°$ (1%-ный р-р в хлф.). 5 *г* IX восстанавливают в 60 *мл* CH_3COOH 8 *г* Zn (нагревание 2 часа), получают X, т. пл. 222° (из метанола), $[\alpha]_D^{16}-26{,}8°$ (1%-ный спирт. р-р), $[\alpha]_D^{14}-27{,}7°$ (1%-ный р-р в хлф.).

Л. Я.

3969. Строение «аддукта» кариофиллена и малеинового ангидрида. Никкон (The structure of the caryophyllene-maleic anhydride «adduct». Nickon Alex), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1190—1196 (англ.)

Установлено строение «аддукта» (I) кариофиллена (II) и малеинового ангидрида (Ruzicka L., Zimmerman W., Helv. chim. acta, 1935, 18, 219). Циклогидратация I под влиянием HCl (к-ты) приводит к насыщ. трициклич. лактонокислоте (III), полученной также присоединением HCl к I и кислотным гидролизом образовавшегося при этом хлорпроизводного (IV). Под влиянием N-бромсукцинимида в водн. диоксане I присоединяет HOBr, образуя оксибромид (V) и бром-γ-лактонокислоту (VI). При кислотном гидролизе в мягких условиях V дает VI, в более жестких условиях как V, так и VI изомеризуются в одну и ту же бром-δ-лактонокислоту (VII). Каталитич. гидрогенолиз VII или восстановление VII Zn-пылью приводят к III. Строение I подтверждено следующими данными: при окислении по Кун-Роту I дает 0,16 моля CH_3COOH, а II—1,11 моля CH_3COOH. При озонолизе I образуется 64% CH_2O, при озонолизе окиси кариофиллена — 30% CH_2O. ИК-спектр двухосновной к-ты (VIII), образующейся при гидролизе I, указывает на наличие двух экзоциклич. двойных связей. На основании аналогии с другими р-циями II можно предположить, что заместитель при $C_{(5)}$ в I,

I; II; III, VII; IV, V; VI; VIII

III R=H; IV R'=Cl, R''=H; V R'=OH, R''=Br; VII R=Br

(а, следовательно, и в продуктах его превращения III—VIII) расположен (в проекции) под плоскостью чертежа. Авторы предполагают, что механизм превращения I в III или IV состоит в присоединении электрофильного агента (H^+ или Br^+) к связи *a*, за которым следуют внутримолекулярная циклизация и присоединение нуклеофильного агента (OH^- или Cl^-) к связи *b*. 100 *г* II и 200 *г* малеинового ангидрида в 230 *мл* C_6H_6 кипятят 22 часа, р-ритель удаляют, остаток обрабатывают 2 *л* CCl_4, фильтруют, упаривают, остаток растворяют в C_6H_6, р-р экстрагируют теплой водой, из C_6H_6-р-ра получают I, выход 28 *г*, т. пл. 93—94°

(из петр. эф.), ИК-спектр 1890, 1790, 886 *см*$^{-1}$. При кипячении I 30 мин. с диоксаном-2 н. HCl (1 : 1) и последующей обработке получают **III**, выход 80%, т. пл. 204—206° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]_D$ —27° (*c* 1,12), ИК-спектр 1712, 1734 *см*$^{-1}$, метиловый эфир, т. пл. 157—158° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$ —33° (*c* 1,12), ИК-спектр 1742 *см*$^{-1}$. Через р-р 5,0 *г* **I** в $CHCl_3$ пропускают HCl (газ) (—10°, 30 мин.), оставляют на 12 час. при 0°, удаляют р-ритель и получают **IV**, выход 4,6 *г*, т. пл. 148—149,5° (разл., из петр. эф.), $[\alpha]_D$ —20° (*c* 1,05), ИК-спектр (в CCl_4) 1870, 1790 *см*$^{-1}$. 0,1 *г* **IV** дает при нагревании на паровой бане (1 час) с 3 *мл* диоксана и 1,5 *мл* 12%-ной HCl 0,094 *г* **III**. К 0,5 *г* **I** в 4 *мл* водн. диоксана добавляют при 20° N-бромсукцинимид (0,3 *г*). Когда KJ-крахмальная р-ция становится отрицательной (через ~1 час) смесь вливают в воду, экстрагируют эфиром, эфирный р-р разделяют экстракцией 5%-ным р-ром Na_2CO_3 на кислую и нейтр. фракции. Из последней выделяют **V**, выход 0,118 *г*, т. пл. 209—210° (из хлф. —петр. эф.), $[\alpha]_D$ +17° (*c* 1,02), ИК-спектр 1870, 1784 *см*$^{-1}$, ИК-спектр (хлф.) 1863, 1778, 3620 *см*$^{-1}$. Из кислой фракции получают **VI**, выход 0,27 *г*, т. пл. 193—194° (из водн. сп.) в виде смеси двух модификаций, т. пл. 214—215° (разл.) и 187—188° (разл.), превращающихся друг в друга при внесении соответствующей затравки в водно-спирт. р-р, $[\alpha]_D$ +25° (*c* 0,9), ИК-спектр (парафиновое масло) 1758, 1705 *см*$^{-1}$, метиловый эфир (эфирный р-р CH_2N_2, 20°, очищен. хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 121,5—122,5°, $[\alpha]_D$ +27° (*c* 0,88), ИК-спектр 1775, 1740 *см*$^{-1}$. 500 *мг* неочищ. **V** дают при нагревании на паровой бане (15 мин.) с 7 *мл* диоксана, содержащего 5 *мл* 12%-ной HCl, 0,3 *г* **VII**, т. пл. 188,5—189° (из хлф.), $[\alpha]_D$ —18° (*c* 1,16), ИК-спектр (хлф.) 1720 *см*$^{-1}$, метиловый эфир, т. пл. 165° (из петр. эф.), $[\alpha]_D$ —18° (*c* 1,1), ИК-спектр (CCl_4) 1744 *см*$^{-1}$. Гидрирование 0,1 *г* **VII** с 0,1 *г* 10%-ного $Pd/CaCO_3$ в 15 *мл* безводн. спирта, содержащего 0,2 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ приводит к **III**, выход 77 *мг*. При восстановлении 0,1 *г* **VII** с помощью 0,7 *г* Zn-пыли в 2 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 1,5 часа) получают 46 *мг* **III**. Смесь 30 *мг* **V**, 1 *мл* диоксана, 0,25 *мл* воды и 0,1 *мл* р-ра, полученного из 0,1 *мл* конц. HCl и 5 *мл* диоксана, выдерживают 1,5 часа при 35°, после обработки выделяют 14 *мг* неизмененного **V** и 15 *мг* **VI**. 90 *мг* **VI** дают при нагревании 20 мин. на паровой бане с 2,5 *мл* диоксана и 1 *мл* 12%-ной HCl 87 *мг* **VII**. Суспензию 2 *г* **I** в 40 *мл* 2 н. р-ра Na_2CO_3 нагревают 15 мин. на паровой бане, добавляют ледяную воду и 5 *мл* лед. CH_3COOH, выпавший осадок экстрагируют эфиром, из эфирного р-ра получают **VIII**, выход 1,86 *г*, т. пл. 164—165,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ +63° (*c* 1,11), ИК-спектр 3200—3000, 1714, 886 *см*$^{-1}$. При кипячении 0,134 *г* **VII** 1,5 часа с 1 *г* Zn-пыли и 0,03 *г* $ZnCl_2$ в 3 *мл* CH_3COOH получено 40 *мг* **III**. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, ИК-спектры — в CS_2, исключения оговорены. Л. Б.

3970. О некоторых успехах химии сесквитерпенов. Ш о р м (Über einige Fortschritte der Chemie der Sesquiterpene. Š o r m F r a n t i š e k), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, 19, Suppl. 2, 68—80 (нем.)

Для выделения сесквитерпенов из эфирных масел рекомендуют применять перегонку в вакууме в сочетании с контролируемой по ИК-спектру хроматографией р-ра в петр. эфире на Al_2O_3 (10 : 1, щел., активность 1—2 для углеводородов; малоактивная в большом избытке для кислородсодержащих в-в) или на угле и силикагеле (без р-рителя, применяя для промывания бензиловый спирт). Этим путем из масла хмеля и гвоздики выделены фарнезен (I), гумулен (II), идентичный дидумокарпену и кариофиллен (III); из масла ромашки — I, *l*-бизаболол; из бальзама тополя — *d*-бизаболол; из масла иланг-иланга — I—III, γ-, δ- и ε-кадинены (IV, V, VI) (дигидрохлорид, выход колич. (IV, V) и из VI — 30% и трициклич. углеводород неизвестного строения; из масла бергамота— III и 1-β-бизаболен (VII); из масла аира — II, III, V, элемен, куркумен (VIII), гвайен (IX), селинен, каламенен (X), калакорен (XI), акорон (XII), изоакорон (XIII), трициклич. каларен и углеводород неизвестного строения; из масла имбиря — цингиберен (XIV); из масла пачули — IX; из каротенового масла — каротол (XV) и даукол (окись XV), а из полынного масла — III, окись бизаболола, моноциклич. дитерпеновые углеводороды состава $C_{20}H_{30}$ (XVI) и $C_{20}H_{32}$ (XVII) и углеводород состава $C_{15}H_{20}$, типа фульвенов. По ИК-спектру исследуемых в-в и продуктов их гидрирования в сочетании с озонированием и дегидрированием определено строение I — VIII, X—XV, элемола (XVIII) и хамазулена. Приведены кривые ИК-спектров III (из гвоздичного, полынного и бергамотового масел), IV, V — из цитронеллового и VI из иланг-илангового масел, кадинена, (XIX) регенерированного из дигидрохлорида), тетрагидро-γ-, δ- и ε-кадиненов и тетрагидро-XIX; а также методика определения строения XI, XV, XVI, XVII и XVIII С. К.

3971. Смоляные кислоты. Ф а у л е р (The resin acids. F o w l e r W. F r a n k, Jr), Organ. Chem. Bull., 1954, 26, № 3, 1—5 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. М. А.

3972. К изучению тритерпенов. Сообщение 179. О взаимосвязи элемадиеноловой кислоты, тирукалладиенола и эйфорбадиенола. А р и г о н и, В и л е р, Е г е р (Zur Kenntnis der Triterpene. 179. Mitteilung. Über die gegenseitigen Beziehungen bei Elemadienolsäure, Tirucalladienol und Euphorbadienol. A r i g o n i D., W y l e r H., J e g e r O.), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 5, 1553—1558 (нем.)

Показана идентичность тирукалленола (I), т. пл. 144—145° (испр.), α_D —4,8° (*c* 0,945; $CHCl_3$), ацетат, т. пл. 144—145° (испр.), α_D—3,8° (*c* 1,06; $CHCl_3$), с Δ^8-3β-оксиэлеменом, полученным из элемадиеновой к-ты (ацетат, α_D —3,6°; *c* 1,37; $CHCl_3$) описанным ранее способом (Ruzicka L., Häusermann H., Helv. chim. acta, 1942, 25, 439). Установлена взаимосвязь I с эйфорбадиенолом (II), а также элементарный состав II ($C_{31}H_{52}O$), на основании данных анализа трибромацетата метилового эфира эпиэленоловой к-ты (III). Эйфорбентриол (IV), полученный окислением II OsO_4, реагируя с $(CH_3COO)_4Pb$, дает CH_2O и нор-эйфорбенолин (V), который восстановлением по Кижнеру переводят в I. Получение CH_2O свидетельствует о присутствии $>C=CH_2$-группы в боковой цепи, положение которой, также как и одной CH_3-группы, не выяснено. Смесь 152 *мг* V, 3 *мл* спирта, 10 *мл* этиленгликоля и 1 *мл* гидразингидрата кипятят 2 часа, добавляют 1 *г* KOH, отгоняют спирт и нагревают 2 часа при 200—210°, обрабатывают и получают I, выход 140 *мг* (неочищ.), т. пл. 144—145° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH), α_D —4,6° (*c* 1,00; $CHCl_3$), ацетат, т. пл. 142—143° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH), α_D —5° (*c* 0,72; $CHCl_3$). Смесь охлажд. р-ров 140 *мг* метилового эфира эпиэлеменоловой к-ты, 5 *мл* сухого C_6H_6, 3 капель пиридина и 140 *мг* CBr_3COBr в 3 *мл* C_6H_6,

H_3C CH_3
CH_3
HO
CH_3 CH_3
R
I R=H_2, II R=CH_2, IV R=$\langle$OH, CH_2OH
V R=O

выдерживают 12 час., обрабатывают и получают III, т. пл. 155—156° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH), С. К.

3973. К изучению тритерпенов. Сообщение 180. Превращение хиновой кислоты в филлантол и увaол. О строении урсолевой кислоты и увaола. Цюрхер, Егер, Ружичка (Zur Kenntnis der Triterpene. 180. Mitteilung. Überführung der Chinovasäure in Phyllanthol und Uvaol. Über die Konstitution der Ursolsäure und des Uvaols. Zürcher A., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2145—2152 (нем.)

Доказана принадлежность хиновой к-ты (I) к группе α-амиринурсолевой к-ты (II). Хиновентриол (III), полученный описанным ранее способом (Helv. chim. acta, 1950, 33, 896), обработкой CH_3SO_2Cl переводят в 13,27-цикло- Δ^{11}-урсенди(метилсульфонат)-3β,28 (IV), а восстановлением $LiAlH_4$ в 13,27-цикло-Δ"-урсендиол-3β, 28 (V). Гидрированием V получен 13,27-циклоурсандиол-3β,28 (VI); окислением моноацетата VI (VII) CrO_3—ацетат 3β-13,27-циклоурсаналя-28 (VIII), восстановлением которого по Кижнеру — Вольфу получен филлантол (IX), идентичный выделенному из коры плодов *Phyllanthus engleri*. Превращение VI при обработке HCl (к-той) в увaол (X), идентичный полученному из листьев *Arctostaphylos uva ursi*, или восстановлением II, доказывает, что CH_2OH- и COOH- группы соответственно в X и II связаны с $C_{(17)}$. Предположено, что циклизация III в IV активируется двойной связью и, вероятно, аналогична циклизации *n*-толуолсульфоната холестерина (см. РЖХим 1956, 3444). Для получения IV

I R = R' = COOH; II R = CH_3, R' = COOH; III R = R' = CH_2OH; IV R = CH_3OSO_2; V R = H; VI R = CH_2OH; VIII R = CHO; IX R = CH_3; X R = CH_3, R' = CH_2OH

р-р 10 *г* III в 50 *мл* сухого пиридина смешивают при 0° с 15 *мл* CH_3SO_2Cl и выдерживают 5 мин. при охлаждении и 2,5 часа при 20°. Разбавив 100 *мл* C_6H_6 и 150 *г* льда, перемешивают 30 мин. при ~20° экстрагируют C_6H_6 и промывают разб. HCl и Na_2CO_3, выход 9,9 *г*, т. пл. 136° [испр., из эф.-гексан и из CH_2Cl_2 с CH_3OH после хроматографирования на Al_2O_3 и промывания смесью C_6H_6-петр. эф. (1 : 1) и высушивания при 65° в высоком вакууме (ВВ)], α_D +5° (*c* 1,25; $CHCl_3$). Смесь 2,2 *г* IV, 110 *мл* абс. диоксана и 1,1 *г* $LiAlH_4$ кипятят 3 часа, после обычной обработки получают V, выход 1,7 *г* (неочищ.), т. пл. 237—239° (испр., из CH_3OH после многократного хроматографирования на Al_2O_3 и промывания смесью (1 : 1) C_6H_6 с эфиром и эфиром, высушен при 100° в ВВ), α_D +21° (*c* 1,16; $CHCl_3$); диацетат [$(CH_3CO)_2O$ пиридин], т. пл. 167—169° (испр., из гексана, высушен в ВВ при 70°), α_D +9° (*c* 1,0; $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ 224 *mμ*, lg ε 3,64. Р-р 500 *мг* V в 25 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 1 час при ~20° над Pt (из 250 *мг* PtO_2) и получают VI, т. пл. 233—234° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH), α_D +36,5° (*c* 0,88; $CHCl_3$); диацетат (XI), т. пл. 183—184° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), ИК-спектр, 1742 и 1242 *см*$^{-1}$ (—$OCOCH_3$), 1632 и 678 *см*$^{-1}$ (*цис*-двойная связь), 996 *см*$^{-1}$ ср., (3-членное кольцо), α_D +36° (*c* 1,03; $CHCl_3$). Смесь 2,95 *г* XI, 10 *мл* CH_2Cl_2, 10 *мл* абс. спирта и 13,5 *мл* 0,5 н. KOH в спирте выдерживают 36 час. при 20°, после обычной обработки хроматографируют на 90 *г* Al_2O_3 и, промывая смесью (4 : 1 и 1 : 1) петр. эфира с C_6H_6, C_6H_6, смесью C_6H_6 с эфиром (9 : 1 и 1 : 1) и эфиром выделяют 220 *мг* XI, 750 *мг* VII (т. пл. 283° испр., из CH_2Cl_2 с ацетоном, сублимирован при 200° в вакууме), α_D +43° (*c* 1,35; $CHCl_3$) и 1,1 *г* VI (т. пл. 230°). Смесь 104 *мг* VII, 40 *мл* лед. CH_3COOH, 4 *мл* сухого $CHCl_3$, 6 *мл* воды и 1,15 *мл* р-ра CrO_3 в лед CH_3COOH (27 *мг мл* активного O_2) выдерживают 2,5 часа при 20°, после обычной обработки хроматографируют и получают VIII, выход 100% (неочищ.), т. пл. 242° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), α_D+49° (*c* 0,62; $CHCl_3$). Смесь 72 *мг* VIII, 7 *мл* спирта, 1 *мл* гидразингидрата и 530 *мг* C_2H_5ONa нагревают 16 час. в запаянной трубке при 180°, обрабатывают, хроматографируют и получают IX, выход 45 *мг*, т. пл. 229—230° (испр., из CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), α_D +42° (*c* 1,2; $CHCl_3$); ацетат [$(CH_3CO)_2O$ с пиридином, ~20°], т. пл. 266—268° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), α_D + 50° (*c* 1,05, $CHCl_3$). Смесь 120 *мг* VI, 24 *мл* лед. CH_3COOH и 3,8 *мл* конц. HCl кипятят 1 час., обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и пиридином и получают диацетат X, т. пл. 148—150° (испр., из CH_2Cl_2-+ CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), α_D +51° (*c* 1,24; $CHCl_3$). Кипячением с 2 н. KOH в CH_3OH выделяют X, т. пл. 222—224° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH, сублимирован при 200° в вакууме), α_D±72° (*c* 0,93; $CHCl_3$). Все т-ры плавления определены в заплавленном капилляре. Приведены кривые ИК-и УФ-спектров XI и диацетата V. С. К.

3974. К изучению тритерпенов. Сообщение 181. О перегруппировках в кольце С урсолевой кислоты. Аригони, Босхард, Дрейдинг, Егер (Zur Kenntnis der Triterpene. 181. Mitteilung. Über Umlagerungen im Ring C der Ursolsäure. Arigoni D., Bosshard H., Dreiding J., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2173—2184 (нем.; резюме англ.)

Изучены некоторые превращения ацетоксикетолактонов (I) и (II), (ИК-спектр (в парафиновом масле), 1724 (—$OCOCH_3$), 1672/1605 (дублет, α,β-ненасыщ. CO-группа), 1767 *см*$^{-1}$ (оч. с., γ-лактон)), полученных окислением SeO_2 метилового эфира 3β-ацетокси-Δ^9-урсенон-12-овой к-ты-28 продукта превращения урсолевой к-ты. Гидролизом I в зависимости от условий р-ции получены оксикетолактон (III) и оксикетокислота (IV, метиловый эфир, V). Гидрированием ацетат V (VI) превращают в смесь (VII) и (VIII), что свидетельствует о наличии в IV пентациклич. С-скелета и группировки из CO- группы и двух двойных связей в одном кольце, которая, по мнению авторов, возникает по схеме данной на стр. 217. Со смесью $(CH_3CO)_2O$ и лед. CH_3COOH VI дает ацетат енола (IX), из которого гидролизом получен IV; а с той же смесью и H_2SO_4 или *n*-$SO_3HC_6H_4CH_3$ — ацетат метилового эфира оксикислоты (ИК-спектр 1760 *см*$^{-1}$) и после гидролиза метиловый эфир диоксикислоты состава $C_{31}H_{46}O_4$ (X), строение которых не выяснено. Окислением OsO_4 (стереоспецифич. воздействие на двойную связь, находящуюся в γ,δ-положении к CO-группе) VI переводят в α-гликоль (XI), который взаимодействуя с $(CH_3COO)_4Pb$ (2—3 моля на 1 моль XI, 100°) дает наряду с кислой частью, далее неисследованной, ацетоксикетон (XII), идентичный полученному из α-амирина (Rüegg R. и др., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 889) и озонолизом VI. Обработкой VI $KMnO_4$ получено в-во состава $C_{33}H_{50}O_8$, имеющее, вероятно, строение (XIII). Кипячением 3 часа 0,2 *г* I с 30 *мл* 5%-ного KOH в

CH_3OH получают **III**, т. пл. 344—346° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован при 280° в высоком вакууме (ВВ)), ИК-спектр (в $CHCl_3$) 1672, 1618 (α,β-ненасыщ.

I R=$COCH_3$
III R=H
IV R=R'=H
V R=H, R'=CH_3
VI R=$COCH_3$, R'=CH_3

CO-группа) и 1736 $см^{-1}$ (с., γ-лактон); **I** (пиридин и $(CH_3CO)_2O$, ∼20°), т. пл. 329—330° (испр.). Нагреванием 48 час. при 150° в запаянной трубке смеси 4 *г* **I**, 20 *мл* C_6H_6 и 180 *мл* 10%-ного KOH в спирте получают **IV**, выход 3,95 *г* (неочищ.), т. пл. 287—288° (испр., из эф., сублимирована при 250° в ВВ), α_D +134° (*c* 0,93, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 315 *мμ*, lg ε 3,80; **V** (4 *г* **IV**, 50 *мл* смеси ацетона с эфиром (1 : 1), CH_2N_2, 0°), т. пл. 254—255° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, высушен при 100° в ВВ), α_D +149° (*c* 0,63, $CHCl_3$), ИК-спектр (в нуйоле) 3550 (с., —OH), 1718 (—$COOCH_3$), 1634/1600 $см^{-1}$ (дублет, CO-группа, конъюгированная с одной (минимум) двойной связью); ацетат **IV** (1 *г* **IV**, 5 *мл* C_6H_6, 5 *мл* пиридина, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 12 час., ∼20°), выход 1 *г* (неочищ.), т. пл. 289—290° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован при 250° в ВВ); **VI** (4 *г* **V**, 20 *мл* C_6H_6, 20 *мл* пиридина, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 12 час.), выход 4 *г* (неочищ.), т. пл. 252—253° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован при 200° в ВВ), α_D +148° (*c* 0,89, $CHCl_3$). Р-р 1 *г* **VI** в 30 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 96 час. над 250 *мг* Pt (из PtO_2) при ∼20° и обрабатывают. Растворив в 250 *мл* лед. CH_3COOH, смешивают с 1,5 *мл* р-ра в том же р-рителе CrO_3 (93 *мг/мл*), выдерживают 4 часа при ∼20° и, обработав, получают 1 *г* в-ва, т. пл. 265—267°. Р-р 200 *мг* этого в-ва в 300 *мл* смеси петр. эфира с C_6H_6 (11 : 1) хроматографируют на 6 *г* Al_2O_3 (активность I/II), промывают 700 *мл* указанной смеси р-рителей и 300 *мл* (1 : 1) и выделяют 40 *мг* **VIII**, т. пл. 224° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован в ВВ) и 60 *мг* **VII**, т. пл. 275—276° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован при 240° в ВВ), α_D +15° (*c* 1,00, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ 250 *мμ*, lg ε 4,08. Смесь 200 *мг* **VI**, 10 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час., отгоняют р-ритель при уменьшенном давлении, кристаллизуют из смеси эфира с гексаном и выделяют 60 *мг* **VI** и 100 *мг* **IX**, т. пл. 200° (испр., высушен при 100° в ВВ), α_D +47° (*c* 0,89, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ (в сп., 270 *мμ*, lg ε 4,4 (скрещивающиеся двойные связи), ИК-спектр (в нуйоле) 1733 (CO-группа в —$COOCH_3$), 1761 и 1222/1215 $см^{-1}$ (енолацетат). Кипячением 1 час 100 *мг* **IX** с 15 *мл* 5%-ного KOH в CH_3OH получают **V**, выход 100 *мг* (неочищ.). Смесь 400 *мг* **VI**, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 15 капель конц. H_2SO_4 выдерживают без влаги 24 часа при 20°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, промывают NaOH и водой, остаток (260 *мг*) после отгонки р-рителей 2 дня при 20° обрабатывают 20 *мл* 5%-ного KOH в CH_3OH и получают **X**, выход 248 *мг*, т. пл. 229—230° (испр., из ацетона с гексаном, высушен при 100° в ВВ), α_D —35° (*c* 0,86, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ в сп. 288 *мμ*, lg ε 3,52; ИК-спектр (в нуйоле) 3450, 3200 (2—OH), 1706 (с., —$COOCH_3$), 1615, 1603 $см^{-1}$ (сл., ароматич. кольцо). Для получения **XI** смесь 2,06 *г* **VI**, 50 *мл* пиридина и 1 *г* OsO_4 выдерживают 10 дней при 20°, отгоняют р-ритель при уменьшенном давлении и остаток кипятят 3 часа с р-ром 4 *г* Na_2SO_3 в 150 *мл* водн. спирта (1 : 1), выливают в 2 *л* воды, фильтруют, осадок промывают водой и высушивают. Пропустив р-р этого в-ва в смеси $CHCl_3$ + CH_3OH через Al_2O_3, концентрируют фильтрат, выход 2 *г*, т. пл. 340° (испр., из $CHCl_3$ + CH_3OH, высушен при 120° в ВВ), α_D —12° (*c* 0,97, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 240 *мμ*, lg ε 3,90. Смесь 250 *мг* **XI**, 5 *мл* C_6H_6, 5 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают при 20° и обрабатывают. Р-р остатка (250 *мг*) в C_6H_6 хроматографируют на 7,5 *г* Al_2O_3 (активность I/II). Промывая 300 *мл* C_6H_6, выделяют диацетат, выход 130 *мг*, т. пл. 230° (испр., из $CHCl_3$ с CH_3OH, сублимирован при 200° в ВВ), α_D —21° (*c* 0,46, $CHCl_3$). Смесь 550 *мг* **XI**, 150 *мл* лед. CH_3COOH и р-ра 400 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ в 12 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 24 часа при 100° и еще 48 час., добавив р-р 800 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ в 24 *мл* лед. CH_3COOH, и получают 100 *мг* кислого и 415 *мг* нейтр. в-ва (неочищ.). Р-р последнего в петр. эфире хроматографируют на 12,5 *г* Al_2O_3 (активность I/II) и, промывая 100 *мл* смеси петр. эфира с C_6H_6 (4 : 1) после 250 *мл* такой же смеси (9 : 1), выделяют 13 *мг* **XII**, т. пл. 129—130° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, сублимирован при 100° в ВВ). Для получения **XII** через р-р 2 *г* **VI** в 150 *мл* CCl_4 при 0° пропускают 30 мин. O_3, упаривают досуха при уменьшенном давлении и 40—50° и остаток кипятят 3 часа со 100 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* CH_3OH, 5 *г* Ag_2O, кипятят еще 3 часа, фильтруют, промывают осадок CH_2Cl_2 и эфиром, упаривают и, обработав HCl (к-той) и 2 н. NaOH, экстрагируют фильтрат эфиром, выход 1,05 *г* (неочищ.), т. пл. 128—129° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, эф. + петр. эф., сублимирован в ВВ). Смесь 200 *мг* **VI** в 30 *мл* лед. CH_3COOH, несколько капель H_2SO_4 и 20 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ выдерживают 15 мин. при 20°, обрабатывают и получают 200 *мг* нейтр. в-ва, р-р которого в 250 *мл* петр. эфира с C_6H_6 (1 : 1) хроматографируют на 6 *г* Al_2O_3 (активность I/II) Промывая 600 *мл* C_6H_6 и 300 *мл* C_6H_6 с эфиром (1 : 1), выделяют **XIII**, выход 170 *мг* (неочищ.), т. пл. 248—249° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, высушен при 100° в ВВ). Приведены кривые УФ-(**IV**, **IX**—**XI**) и ИК-(**I**—**III**, **V**, **IX**—**XI**) спектров. Все т-ры плавления определены в заплавленном капилляре. С. К.

3975. К изучению тритерпенов. Сообщение 182. Строение и конфигурация эйфола и изо-эйфенола. **Аригони, Витербо, Дюнненбергер, Егер, Ружичка** (Zur Kenntnis der Triterpene. 182. Mitteilung. Konstitution und Konfiguration von

Euphol und *iso*-Euphenol. Arigoni D., Viterbo R., Dünnenberger M., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2306—2322 (нем., резюме англ.)

Ацетоксидикетон (I), полученный из ацетата *изо*-эйфенола (II, изо-эйфенол III), описанным ранее методом (Helv. chim. acta, 1952, 35, 1756), расщеплением по Михаэлю превращают в оксикетон (IV) и диол (V), окисляемые CrO_3 в дикетон (VI), и 3,7-диметилоктанон-2 (VII). Получение IV, V и VII, определяя положение 29 С-атомов в молекуле III, свидетельствует о перемещении CH_3-группы к $C_{(8)}$ при изомеризации эйфенола (VIII) в III, а также о наличии 1,5-дикетогруппировки и образовании ее из кольца *D*. Окислением II *трет*-бутилхроматом получены окись (IX), окись кетона (X) и кетон (XI). Озонид XI обработкой Zn с CH_3COOH переводят в метиловый эфир D-(—)-2,6-диметилэнантовой к-ты (XII) и метиловый эфир ацетоксикетокислоты (XIII), омылением которого получена соответствующая к-та (XIV) и после ацетилирования ацетат γ-лактона енола (XV). Отсутствие перегруппировки при образовании XV, указывающее на то, что в кольце *C* XIV в α-положении к CO-группе находится CH-(или CH_2)-группа, а также ИК-спектр X свидетельствуют о положении двойной связи между $C_{(13)} — C_{(17)}$ атомами. Конденсацией XI с CH_2O получено в-во со свойствами оксиметиленового соединения, из чего следует, что $C_{(15)}$ присутствует в виде CH_2-группы.

II R′ = $COCH_3$, R″ = H; III R′ = R″ = H; IV R′ = OH, R″ = O; V R′ = R″ = OH; VI R′ = R″ = O; XI R′ = $COCH_3$, R″ = O; XIII R′ = $COCH_3$, R″ = CH_3; XIV R′ = R″ = H.

Различие в знаке вращения D-(—)- XII и L-(+)- XII, полученной взаимодействием оксиметиленового соединения I (XVI) с H_2O_2 дает основание предполагать, что при разрушении XVI возникает α-дикетон, енолизация которого вызывает обращение и частичную рацемизацию $C_{(20)}$. Перемещение CH_3-группы от $C_{(13)}$ к $C_{(14)}$ и от $C_{(14)}$ к $C_{(8)}$ при изомеризации VIII в III по мнению авторов происходит по указанной схеме

и возможно лишь в случае α-конфигурации CH_3-группы и боковой цепи у $C_{(13)}$ и $C_{(17)}$. Различие в отношении VIII и ланостерина к минер. к-там указывает на β-конфигурацию CH_3-группы у $C_{(14)}$. Смесь 800 *мг* I, 800 *мг* KOH и 20 *мл* диэтиленгликоля нагревают 1 час. при 180° в атмосфере N_2 и концентрируют при 35 *мм*. Дистиллат перегоняют с паром, летучие экстрагируют эфиром и получают VII, выход 70 *мг* (неочищ.), т. кип. 77—80°/11*мм*, n_D^{19} 1,422, α_DN ±0° (*c* 1,632, $CHCl_3$); семикарбазон, т. пл. 94—95° (испр., из CH_3OH). Остаток, нелетучий с паром, экстрагируют эфиром, промывают водой и, отогнав р-ритель, хроматографируют на 20 *г* Al_2O_3 (активность II). Промывая бензолом (а), смесью бензола с эфиром ((9 : 1) (б), 4 : 1 (в)), эфиром (г) и CH_3OH (д), получают: IV (фракция 1—9, 100 *мл* (а) и 125 *мл* (б)), выход 214 *мг*, т. пл. 144° (испр., из гексана и эф. с гексаном) после фильтрования р-ра в C_6H_6 с эфиром через Al_2O_3 (30 : 1, активность III, высушен в высоком вакууме (ВВ) при 65°), α_D + 54° (*c* 0,77, $CHCl_3$), ИК-спектр (в CS_2) 3500 (сл., — OH), 1710 *см*$^{-1}$ (с., 6-членное кольцо); оксим (из фракции 1—4 нагреванием с $NH_2OH \cdot HCl$ и пиридином), т. пл. 189—199° (испр., из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 221—222° (испр., из $CHCl_3$ с CH_3OH); V (фракция 10—14, 125 *мл* (в)), выход 106 *мг*, т. пл. 208—209° (испр., из $CHCl_3$ с гексаном, высушен при 130° в ВВ), α_D ±0° (*c* 1,03, $CHCl_3$); оксидикетон состава $C_{30}H_{52}O_3$, выход 298 *мг* (фракция 19—21, 100 *мл* (д) после 100 *мл* (г)), т. пл. 308—310° (испр., из ацетона с гексаном, высушен при 130° в ВВ), α_D +36° (*c* 0,49, в пиридине). Р-р 250 *мг* неочищ. V в 5 *мл* лед. CH_3COOH добавляют по каплям к р-ру 170 *мг* CrO_3 в 20 *мл* 90%-ной CH_3COOH, выдерживают 12 час. при ~20°, обрабатывают и хроматографируют на 6 *г* Al_2O_3 (активность II). Промывая петр. эфиром, выделяют VI, выход 50 *мг* (неочищ.), т. кип. 160—170°/0,1 *мм* (т-ра бани), т. пл. 116—117° (испр.), α_D +74° (*c* 1,27, $CHCl_3$); *бис*-2,4-ДНФГ, т. пл. 290—291° (испр., разл., из $CHCl_3$, высушен при 65° в ВВ). Смесь р-ров 340 *мг* неочищ. IV в небольшом кол-ве лед. CH_3COOH с р-ром 283 *мг* CrO_3 в 26 *мл* 90%-ной CH_3COOH, выдерживают 12 час. обрабатывают, хроматографируют на 9 *г* Al_2O_3 (активность II) и, промывая петр. эфиром, получают VI, выход 162 *мг* (неочищ.), т. кип. 160—170°/0,1 *мм* (т-ра бани), т. пл. 115—117° (испр., из CH_3OH). К р-ру 1 *г* II в 15 *мл* сухого C_6H_6 и 8 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 3 дня, при ~20° 17,6 *мл* р-ра *трет*-бутилхромата, содержащего 140 *мл* CrO_3 в 1 *мл*, выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р (от двух опытов) промывают разб. Na_2SO_3, Na_2CO_3, водой и, отогнав р-ритель, хроматографируют на 60 *г* Al_2O_3 (активность II). Промывая петр. эфиром (а), смесью петр. эфира с C_6H_6 ((9 : 1) (б) и (1 : 1) (в)), C_6H_6 (г), смесью (9 : 1) C_6H_6 с эфиром (д) и смесью (9 : 1) спирта с CH_3OH (е) выделяют: IX (фр. 4—5, 100 *мл* (б) после 150 *мл* (а)), выход 262 *мг*, т. пл. 136—137° (испр., из водн. CH_3OH, высушен при 110° в ВВ), α_D + 8° (*c* 0,97, $CHCl_3$); XI (фр. 6—15, 250 *мл* (б) и 250 *мл* (в)), выход 849 *мг*, т. пл. 82—84° (испр., из водн. CH_3OH, высушен при 20° в ВВ), α_D —2° (*c* 0,6, $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ 243 *мμ*, lg ε 4,1, ИК-спектр (в нуйоле) 1734 (— $OCOCH_3$) и 1692/1637 *см*$^{-1}$ (дублет, α,β-ненасыщ. CO-группа); оксим, т. пл. 181—182° (испр., из водн. CH_3OH, высушен в ВВ при 90°); X (фр. 19—21, 150 *мл* (д) после 150 *мл* (г)), выход 139 *мг*, т. пл. 161—162° (испр., из водн. CH_3OH, высушен в ВВ при 100°), α_D +33,5° (*c* 0,89, $CHCl_3$), ИК-спектр (в CS_2) 1735 (— $OCOCH_3$), 1706 *см*$^{-1}$ (CO-группа в 6-членном кольце). Через р-р 1,023 *г* IX в 50 *мл* лед. CH_3COOH при —60° пропускают ток O_3 (27 *мг* O_3 на 1 *мл*), отгоняют р-ритель и р-р остатка в 50 *мг* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа на водяной бане с 1,5 *г* Zn-пыли. Упаривают при уменьшенном давлении, экстрагируют эфиром и, промыв экстракт разб. Na_2CO_3, выделяют XI, который вновь озонируют. Из содового р-ра после обработки CH_2N_2 и хроматографирования на 19 *г* Al_2O_3 (активность II), промывая смесью (9 : 1) петр. эфира с C_6H_6 (а), C_6H_6 (б) и смесью (9 : 1) C_6H_6 с эфиром (в) выделяют: XII (25 *мл* (а)), выход 24 *мг*, т. кип. 70—80°/12 *мм* (т-ра бани) n_D 1,420, α_D —17,2 и —16,8° (*c* 0,65 и 0,61, $CHCl_3$); XIII (50 *мл* (б) и 25 *мл* (в)),

выход 126 *мг*, т. пл. 195—196° (испр., из $CHCl_3$ с петр. эф., высушен в ВВ при 110°), α_D +23° (*c* 1,04, $CHCl_3$), ИК-спектр (в нуйоле), 1708 $см^{-1}$ (СО-группа); бензилтиурониевая соль, т. пл. 143° (испр.). Кипячением 2 часа 100 *мг* **XIII** с 15 *мл* 5%-ного КОН в спирте получают **XIV**, выход 87 *мг* (неочищ.), т. пл. 264—265° (испр., разл., из сп., высушен при 80° в ВВ). Смесь 70 *мг* **XIV** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мг* безводн. CH_3COONa кипятят 4,5 часа, отгоняют р-ритель при уменьшенном давлении, остаток экстрагируют эфиром и водой. Эфирный р-р промывают разб. Na_2CO_3 и, отогнав р-ритель, получают **XV**, выход 74 *мг* (неочищ.), т. пл. 231—232° (испр., из CH_2Cl_2 с гексаном, сублимирован при 170° в ВВ), α_D +24° (*c* 0,50, $CHCl_3$), ИК-спектр (в нуйоле) 1710 (C = C — O-группа), 1740 (— $OCOCH_3$) и 1812 $см^{-1}$ (γ-лактон енола). Омылив 5%-ным КОН в CH_3OH, получают **XIV**. Смесь 1 *г* 1,50 *мл* сухого эфира, 2 *г* C_2H_5ONa и 10 *мл* этилформиата выдерживают 10 дней при ~20°. После обработки получают **XVI**, выход 707 *мг* (неочищ.); 2,4-ДНФГ, т. пл. 251—252° (испр.. из CH_3OH). Смесь 1 *г* **XVI**, 20 *мл* 2 н. NaOH, 15 *мл* CH_3OH и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 выдерживают 12 час. при ~20°. Обычным путем выделяют 3,757 *г* кислой части (из 4 опытов), из которой обработкой CH_2N_2 получают L-(+)-**XII**, выход 186 *мг*, т. кип. 76—80°/12 *мм* (т-ра бани), после хроматографирования р-ра в пентане на 7 *г* Al_2O_3 (активность III) и промывания 20 *мл* пентана, α_D +5,65 и +6,10° (*c* 2,9 и 1,4, $CHCl_3$). Кипячением 3 часа смеси 120 *мг* L-(+)-**XII** с 8 *мл* 2 н. NaOH и 2 *мл* CH_3OH получают L-(+)-2,6-диметилэнантовую к-ту (**XVII**), т. кип. (т-ра бани) 130°/12 *мм*, n_D 1,428, α_D +7,25° (*c* 1,75, $CHCl_3$); амид (рацемат), т. пл. 99—100° (испр., из эфира с петр. эф.). Смесь 2,022 *г* **XVII** (рацемат), 2 *г* $SOCl_2$ и 20 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 2,5 часа, избыток $SOCl_2$ отгоняют с C_6H_6 при уменьшенном давлении, прибавляют 45 *мл* сухого C_6H_6 и приливают по каплям к р-ру $(CH_3)_2Cd$ (из 0,61 *г* Mg, 5 *г* CH_3Br и 2,3 безводн. $CdCl_2$), кипятят еще 2 часа и разлагают охлажд. 2 н. H_2SO_4. Нейтр. часть кипятят 3 часа с 10%-ным КОН в CH_3OH и получают **VII**, т. кип. 80—82°/12 *мм*, n_D 1,420; семикарбазон, т. пл. 97—98° (испр., из водн. CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров **IV** (в CS_2) и **XV** (в нуйоле). Все т-ры плавления определены в капиллярах, запаянных в ВВ. С. К.

3976. К изучению тритерпенов. Сообщение 183. О строении и конфигурации тирукаллола, эйфорбола и элемадиенoловой кислоты. Аригони, Егер, Ружичка (Zur Kenntnis der Triterpene. 183. Mitteilung. Über die Konstitution und Konfiguration von Tirucallol, Euphorbol und Elemadienolsäure. Arigoni D., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 222—230 (нем.)

Ацетат тирукалленола (**I**), взаимодействуя со смесью HCl (к-ты) и лед. CH_3COOH стереоспецифически изомеризуется в ацетат изотирукалленола (**II**), содержащего двойную связь $C_{(13)} — C_{(17)}$. Окислением **II** *трет*-бутилхроматом получены окись кетона (**III**) и α,β-ненасыщ. кетон (**IV**), озонид которого взаимодействуя с Zn и CH_3COOH, после обработки CH_2N_2 дает метиловый эфир ацетоксикетокислоты (**V**) и метиловый эфир L-(+)-2,6-диметилэнантовой к-ты (**VI**). Возникновение L-(+)-**VI** в отличие от D-(—)-**VI**, полученной аналогичным путем из ацетата изоэйфенола (**VII**), а также одинаковые условия изомеризации **I** и ацетата эйфенола, в ходе которых происходят преобразования не только при $C_{(13)}$ и $C_{(14)}$, но, вероятно, и $C_{(17)}$ (см. сообщение 182, реф. 3975), дают основание предполагать, что **II** и **VII** различаются лишь конфигурацией при $C_{(20)}$. Предположено, что элемадиеноновая, элемадиеноловая к-ты и эйфорбол, имея соответственно строение (**VIII**, **IX** и **X**) (положение CH_2-группы в боковой цепи установлено неточно), отличаются от тирукаллола конфигурацией при $C_{(20)}$ (**VIII** и **IX**) и $C_{(17)}$. Взаимодействием с надбензойной

I R =$OCOCH_3$, R′=$(CH_3)_2CHCH_2$; II, XI R=H_2; III, IV R=O; VIII R=O, R′=$(CH_3)_2C=CH$; IX R=OH, R′=$(CH_3)_2C=CH$; X R=OH, R′=$(CH_3)_2CHC(=CH_2)$; XV R=CHOH; H_2

к-той **II** превращают в окись (**XI**), которую обработкой H_2SO_4 переводят в ацетоксидиен (**XII**), УФ-спектр которого соответствует спектру ацетоксидиена, полученного из **VII**. Окислением **II** OsO_4 и разложением комплекса $LiAlH_4$ получен триол (**XIII**), который, взаимодействуя с $(CH_3COO)_4Pb$, дает оксидикетон и после ацетилирования — ацетоксидикетон (**XIV**). Оксиметиленовое соединение, полученное из **XIV**, обработкой H_2O_2 и этерификацией переводят в L-(+)-**VI**. Получение этого в-ва из **VII** аналогичным путем объясняется, по мнению авторов, идентичностью иона карбония (**XV**), возникающего при р-ции, который присоединяет протон, как при асимметрич. синтезе. Величина вращения и знак определяются, повидимому, положением боковой цепи при $C_{(17)}$. Для получения **II** смесь 500 *мг* **I**, 10 *мл* лед. CH_3COOH и 0 4 *мл* конц. HCl нагревают 4 часа на водяной бане, выход 500 *мг* (неочищ.), α_D — 1,4° (*c* 0,88; $CHCl_3$, после перекристаллизации из CH_2Cl_2 с CH_3OH и высушивания при 60° в высоком вакууме (ВВ)). К охлажд. смеси 1 *г* **II**, 15 *мл* сухого C_6H_6 и 8 *мл* лед. CH_3COOH приливают по каплям 17,6 *мл* р-ра *трет*-бутилхромата в C_6H_6, содержащего 160 *мг* CrO_3 в *мл*, и выдерживают 2 дня при ~20°. Вылив в воду, экстрагируют эфиром и промывают разб. $NaHSO_3$, Na_2CO_3 и водой. Остаток (940 *мг*) после отгонки эфира хроматографируют на 30 *г* Al_2O_3 (активность II) и, промывая смесью (1:1) петр. эфира с C_6H_6 (а) и C_6H_6 с эфиром (9 : 1) (б), выделяют: **IV** (150 *мл* а), выход 403 *мг*, т. кип. 200°/0,01 *мм*, α_D +8° (*c* 1,07; $CHCl_3$); **III** (50 *мл* б), выход 42 *мг*, т. пл. 131—132° (испр., из водн. CH_3OH, высушен при 75° в ВВ), α_D + 8° (*c* 0,76; $CHCl_3$). Через р-р 356 *мг* **IV** в 50 *мл* этилацетата пропускают при —70° ток O_3 (27 *мг* O_3/*мл*), при уменьшенном давлении отгоняют р-ритель и р-р остатка в 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа при 80° с 1,5 *г* Zn-пыли и, упарив при ~20°, разделяют на нейтр (выход 167 *мг*; неочищ.) и кислую части, выход 207 *мг* (неочищ.). Последнюю после обработки CH_2N_2 хроматографируют на 15 *г* Al_2O_3 (активность III) и, промывая петр. эфиром (а) и смесью (1 : 1) петр. эфира с C_6H_6 (б), выделяют: **VI** (50 *мл* а), выход 20 *мг*, т. кип. 75—80°/12 *мм* (т-ра бани), α_D +18° (*c* 1,18; $CHCl_3$) и **V** (75 *мл* б), выход 85 *мг*, т. пл. 195—196° (испр., из CH_2Cl_2 с петр. эф., высушен при 70° в ВВ), α_D +21° (*c* 0,78; $CHCl_3$). Смесь 600 *мг* **II**, 5 *мл* $CHCl_3$ и 6 *мл* р-ра $C_6H_5CO_3H$ (7 *мг* активного О в 1 *мл*), выдерживают 12 час. и,

обработав, получают **XI**, т. пл. 55—56°; (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH и водн. CH_3OH), α_D —13° (*c* 0,1 $CHCl_3$). Нагреванием 2 мин. при 80° смеси 300 *мг* **XI**, 8 *мл* лед. CH_3COOH, 2 *мл* 4%-ного р-ра конц. H_2SO_4 в лед. CH_3COOH после обычной обработки получают **XII**, выход 280 *мг* (неочищ.), т. пл. 90° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH, высушен в ВВ при ~20°), α_D +69° (*c* 1,03, $CHCl_3$). Смесь 309 *мг* **II**, 5 *мл* пиридина и 317 *мг* OsO_4 выдерживают 4 дня при ~20°, при уменьшенном давлении отгоняют пиридин и р-р остатка в 30 *мл* сухого C_6H_6 приливают по каплям с суспензии 1 *г* $LiAlH_4$ в смеси 20 *мл* сухого эфира с C_6H_6 (1 : 1). Обработав при охлаждении разб. H_2SO_4, получают **XIII**, выход 289 *мг* (неочищ.), т. пл. 161—162° (испр., из CH_3OH), высушен в ВВ при 70°, α_D +22° (*c* 0,88; $CHCl_3$). Для получения **XIV** смесь р-ров 99 *мг* **XIII** в 3 *мл* лед. CH_3COOH и 210 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ в 6 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 2 дня при ~20°, обрабатывают и остаток (100 *мг*) ацетилируют (12 час., при охлаждении) смесью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина, т. пл. 116—117° (испр., из CH_3OH, высушен при 70° в ВВ), α_D +16° (*c* 0,90; $CHCl_3$); диоксим, т. пл. 192° (испр., из водн. CH_3OH), α_D —34° (*c* 0,81; $CHCl_3$); моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172° (испр., из CH_2Cl_2 с CH_3OH). Смесь 1 *г* **XIV**, 50 *мл* сухого эфира, 2 *г* C_2H_5ONa и 10 *мл* этилформиата выдерживают 5 дней при ~20°, обрабатывают и, смешав полученное в-во (выход 875 *мг*, $\lambda_{макс}$ 288 *мμ*, lg ε 4,1) с 20 *мл* 2 н. NaOH, 15 *мл* CH_3OH и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают еще 12 час. и разделяют на нейтр. (выход 116 *мг* неочищ.) и кислую части, (выход 700 *мг* неочищ.). Последнюю этерифицируют CH_2N_2, перегоняют при т-ре бани 80—120°/12 *мм*, хроматографируют на Al_2O_3 (активность III) и, промывая пентаном, получают **VI**, выход 42 *мг*, т. кип. 80°/11 *мм* (т-ра бани), α_D +7° (*c* 1,44; $CHCl_3$).

С. К.

3977. Исследования в группе эйфадиенола. Найт, Мак Ги (Studies in the euphadienol group. Knight S. A., McGhie J. F.), Chemistry and Industry, 1953, № 35, 920—921 (англ.)

Озонолизом ацетата Δ^8-эйфенола (**I**) получен ацетат Δ^8-эйфенол-3β-она-7 (**II**), т. пл. 169—170°, $[\alpha]_D$ +35° (*c* 0,9), $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* (lg ε 4,05). Дегидрированием с SeO_2 **II** переведен в ацетат $\Delta^{5,8,11}$-эйфатриенол-3β-она-7 (**III**), т. пл. 188—189°, $[\alpha]_D$ —12° (*c* 0,2), $\lambda_{макс}$ 256, 326 *мμ* (lg ε 3,9; 3,9). Строение **III** подтверждено окислением его хромовой к-той в известный ацетат $\Delta^{5,8}$-эйфадиенол-3β-триона-7,11,12 (Barbour, Bennett, Warren, J. Chem. Soc., 1951, 2540). Восстановление по Кижнеру бензоата Δ^8-эйфенол-3β-диона-7,11 (**IV**) или бензоата эйфанол-3β-диона-7,11 (**V**), т. пл. 186—187°, $[\alpha]_D$ —90° (*c* 0,4), дает после ацетилирования изомерный **II** ацетат Δ^8-эйфенол-3β-она-11 (**VI**), т. пл. 130—131°, $[\alpha]_D$ +28° (*c* 0,3), $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* (lg ε 3,95), ИК-спектр 1673 *см*$^{-1}$. Образование двойной связи при восстановлении **V** происходит, повидимому, вследствие окисления воздухом, ускоряемого щел. средой. При восстановлении **VI** Li в жидком NH_3 (РЖхим, 1954, 10600) и последующем ацетилировании получен ацетат эйфанол-3β-она-11, т. пл. 141°, $[\alpha]_D$ —51° (*c* 0,3). При действии $NaBH_4$ или каталитич. восстановлении ацетата Δ^8-эйфенол-3β-диона-7, 11 (**VI**) получен 3-ацетат Δ^8-эйфендиол-3β-7-она-11 (**VIII**), т. пл. 204—205°, $[\alpha]_D$ —3,5° (*c* 1,3), $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (lg ε 3,9); ацетат, т. пл. 127—128°, $[\alpha]_D$ ±0° (*c* 0,2), $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (lg ε 3,9). Поскольку **VIII** восстанавливается Zn в CH_3COOH в **VI**, из трех возможных структур этого в-ва наиболее вероятна **VIII**. При действии *трет*-C_4H_9OK на **VIII** после ацетилирования выделен **IV**. Оптическое вращение определено в $CHCl_3$, УФ-спектры — в спирте.

Ю. С.

3978. Строение и стереохимия эйфола. Бартон, Мак-Ги, Прадхан, Найт (The constitution and stereochemistry of euphol. Barton D. H. R., McGhie J. F., Pradhan M. K., Knight S. A.), J. Chem. Soc., 1955, March, 876—886 (англ.)

Предложена новая пространственная ф-ла эйфола (**I**), которая основана на следующих данных. Р-ции, затрагивающие кольца В и С, у **I** и ланостерина протекают аналогично. Боковая цепь **I** является изооктенильной (доказано окислением ацетата эйфен-8-ола-3β (**II**) до 6-метилгептанона-2 (**III**)). **I** имеет 8 CH_3-групп (определены по Куну-Роту и сравнением ИК-спектров эйфена и ланостена при 1380 *см*$^{-1}$) и, следовательно, кольцо D в **I** должно быть пятичленным. Эйфадиен-8,24 (**IV**) при дегидрировании Se дает 1,2,8-триметилфенантрен (**V**); это, а также невозможность бромирования ацетата эйфадиен-5,8-трион-7,11,12-ола-3β (**VI**), указывает на наличие в **I** CH_3-групп при $C_{(13)}$ и $C_{(14)}$. Дегидрирование изоэйфадиена (**VII**) приводит к 1,2,5-триметилнафталину (**VIII**). Дикетон, получающийся при озонировании изоэйфенилацетата, дает диоксим, имеет 2 CH_2CO-группы (определены у соответствующего оксидикетона по интенсивности полосы 1412 *см*$^{-1}$) и образует пентабромпроизводное; следовательно он имеет строение (**IX**), а изоэйфенилацетат — (**X**). Перегруппировка **IV** → **VI** происходит путем одновременных $C_{(14)} \rightarrow C_{(8)}$ и $C_{(13)} \rightarrow C_{(14)}$ миграций *транс*-расположенных CH_3-групп вследствие напряжения в циклах В и С, имеющих конформацию «полуванн». Эти группы должны находиться в 13α- и 14β-положении, так как гидрирование ацетата эйфен-8-дион-7,11-ола-3β (**XI**) протекает аномально и приводит к ацетату эйфандион-7,11-ола-3β (**XII**), **II** не реагирует с OsO_4 в обычных для Δ^8-стенолов условиях, а р-ции 11-кетогруппы у производных **I** пространственно затруднены. Конфигурация же кольца А установлена ранее (см. РЖХим, 1955, 26289). На основании УФ- и ИК-спектров изоэйфадиенил ацетата для него предложена ф-ла (**XIII**). 1 *г* **II** в 25 *мл* этилацетата обрабатывают 4%-ным O_3 2 часа при —5°, промывают р-ром $FeSO_4$, упаривают, адсорбируют на Al_2O_3 (12×1 *см*) и вымывают C_6H_6-петр. эфиром (7 : 1); выход ацетата эйфен-8-он-7-ола-3β (**XIV**) 0,17 *г*, т. пл. 169—170° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ +35° (*c* 0,9), $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* (lg ε 4,05). 0,5 *г* ацетата эйфадиен-7,9(11)-ола-3β (**XV**) в 2,5 *мл* $CHCl_3$ и 25 *мл* 100%-ной HCOOH нагревают до 60°, прибавляют к 1 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают 2 часа и хроматографируют на Al_2O_3, выход **XIV** 50 *мг*. 0,5 *г* **XV** окисляют (7 суток, ~20°) 1,5 молями надфталевой к-ты в эфире и получают 0,24 *г* в-ва $C_{32}H_{52}O_3$, т. пл. 119—120° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —4° (*c* 0,3). 0,5 *г* этого в-ва в 15 *мл* CH_3COOH и 2 капли H_2SO_4 кипятят 10 мин., выход **XIV** 0,3 *г*. 88,5 *мг* **XIV** и 60 *мг* SeO_2 в 10 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа; выход ацетата эйфатриен-5,8,11-он-7-ола-3β (**XVI**) 50 *мг*, т. пл. 188—189° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ —12° (*c* 0,2), $\lambda_{макс}$ 256 и 327 *мμ* (lg ε 3,9 и 3,9). 27 *мг*

XVI в 5 *мл* CH_3COOH и 27 *мг* CrO_3 в 5 *мл* CH_3COOH нагревают 90 мин. при 65° и получают **VI**, т. пл. 184—185° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —18° (*c* 0,1), $\lambda_{макс}$ 283 *мμ* (lg ε 3,85). 0,29 *г* **XIV** и 0,4 *мл* 100%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ в 12 *мл* $(HOCH_2CH_2)_2O$ нагревают (185°, 1 час), обрабатывают при 70° 0,3 *г* Na в 5 *мл* $(HOCH_2CH_2)_2O$ и снова нагревают (210—220°, 5 час.); продукт ацетилируют 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина при 100°, хроматографируют на Al_2O_3 (6×1 *см*) и вымывают петр. эфиром; получают ацетат эйфен-7-ола-3 (**XVII**), т. пл. 92—94° (из CH_3OH-сп.), $[\alpha]_D$ —60° (*c* 0,5). 50 *мг* **XVII** и 30 *мг* SeO_2 в 7 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа, хроматографируют на Al_2O_3 (5×0,5 *см*) и вымывают петр. эфиром, получают **XV**, т. пл. 109—110°, $[\alpha]_D$ —75° (*c* 0,2), $\lambda_{макс}$ 232, 239 и 248 *мμ* (lg ε 4,2, 4,3 и 4,15). К 30 *мг* Li в 40 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 200 *мг* **XIV** в 4 *мл* эфира и через 10 мин. приливают 5 *мл* $(CH_3)_3COH$-эфира (1 : 1); после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, хроматографирования на Al_2O_3 (7×0,5 *см*) и вымывания C_3H_6 получают 40 *мг* ацетата эйфанон-7-ола-3β, т. пл. 116—117° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —72° (*c* 0,4). К 1 *г* бензоата эйфен-8-дион-7,11-ола-3β (**XVIII**), т. пл. 186—187°, $[\alpha]_D$ +54° (*c* 1,1), $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (lg ε 4,12), в 20 *мл* кипящей CH_3COOH прибавляют за 15 мин. 2 *г* Zn-пыли, получают бензоат эйфандион-7,11-ола-3β, т. пл. 176—177° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —90° (*c* 0,4). При омылении (3 часа) спирт. KOH **XVIII** и **XI** дают эйфен-8-дион-7,11-ол-3β, т. пл. 119—120° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 26° (*c* 0,3), $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (lg ε 3,9). 0,5 *г* **XII** в 20 *мл* CH_3COOH при кипячении (90 мин.) с 0,25 *г* SeO_2 в миним. кол-ве воды, хроматографировании на Al_2O_3 (10×1 *см*) и вымывании петр. эфиром дают **XI**. 3 *г* **XI** в 150 *мл* $(HOCH_2CH_2)_2O$ восстанавливают 3 *мл* 100%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ и 3 *г* Na в 30 *мл* $(HOCH_2CH_2)_2O$ как при синтезе **XVII**, ацетилируют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* пиридина, хроматографируют на Al_2O_3 (15×1 *см*) и вымывают 500 *мл* петр. эфира и 800 *мл* C_3H_6-петр. эфиром; выход ацетата эйфен-8-он-11-ола-3β (**XIX**) 1,5 *г*, т. пл. 130—131° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +28° (*c* 0,4). $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* (lg ε 3,99). При восстановлении 0,2 *г* **XIX** Na в 20 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ и ацетилировании (100°, 2 часа) 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина получают **XV**; при окислении 0,1 *г* **XIX** в 5 *мл* CH_3COOH 0,1 *г* CrO_3 в 5 *мл* 90%-ной CH_3COOH (50°, 1 час) получают **XI**. К 10 *мг* Li в 25 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,5 *г* **XIX** в 5 *мл* эфира и 40 *мг* Li, перемешивают еще 10 мин. и разлагают 4 *г* NH_4Cl; после ацетилирования 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мл* пиридина (100°, 2 часа), хроматографирования на Al_2O_3 (6×0,5 *см*) и вымывания петр. эфиром-C_6H_6 (4 : 1) получают ацетат эйфанон-11-ола-3β, т. пл. 140—141° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 51° (*c* 0,3). 1 *г* **XI** в 40 *мл* CH_3OH восстанавливают 0,7 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* CH_3OH (~20°, 24 часа), получают 3-ацетат эйфен-8-он-11-диола-3β, 7ξ (**XX**), т. пл. 204—205° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ —3° (*c* 0,7), $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (lg ε 3,9), который при ацетилировании 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина (~20°, 14 час.) дает диацетат (**XXI**), т. пл. 127—128° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ ± 0° (*c* 0,2), $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (lg ε 3,9). **XXI** получают также из 1 *г* **XI** в 10 *мл* диоксана и 6 *г* изопропилата Al в 25 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ кипячением (14 час.) (с отгонкой ацетона), с последующим ацетилированием, хроматографированием на Al_2O_3 (12×1 *см*) и вымыванием C_3H_6-петр. эфиром (1 : 2). 0,5 *г* **XX** и 3 *г* Zn-пыли в 80 *мл* CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ (1 : 1) кипятят 15 мин.; выход **XIX** 0,3 *г*. 0,5 *г* **XX** и 0,57 *г* K в 40 *мл* $(CH_3)_3COH$ кипятят 1 час, ацетилируют 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мл* пиридина (100°, 2 часа), хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают петр. эфиром; выход **XI** 0,15 *г*. К 10 *г* бензоата эйфадиен-7,9(11)-ола-3β в 1 *л* CH_3COOH прибавляют за 1 час при 55° 20 *г* CrO_3, в 150 *мл* 90%-ной CH_3COOH, после перемешивания (1,5 часа) выливают в разб. H_2SO_3 осадок растворяют в эфире и разб. р-ром KOH извлекают 3β-бензокси-7,11-дикетотриснорэйфен-8-овую к-ту (**XXII**) (оксикислота — **XXIII**), т. пл. 202—203° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +44° (*c* 0,5), $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (lg ε 4,1), метиловый эфир (**XXIV**) (с CH_2N_2), т. пл. 164—165°, $[\alpha]_D$ +44° (*c* 0,5). К 4 *г* **XXIV** в 100 *мл* кипящей CH_3COOH прибавляют за 15 мин. 10 *г* Zn-пыли и через 20 мин. получают метиловый эфир 3β-бензокси-7,11-дикетотриснорэйфановой к-ты (оксикислота — **XXV**), т. пл. 191—192° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ —98° (*c* 0,4), который дегидрируется SeO_2 (аналогично **XII**) до исходного **XXIV**. 7 *г* **XXII** в 25 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа с 300 *мл* 7%-ного р-ра KOH в CH_3OH, выход **XXIII** 4 *г*, т. пл. 232—233° (из этилацетата), $[\alpha]_D$ —9° (*c* 0,7; пиридин), $\lambda_{макс}$ 271 *мμ* (ε 9500). Метиловый эфир **XXIII** обрабатывают Zn-пылью как при восстановлении **XXIV** и получают метиловый эфир **XXV** (**XXVI**), т. пл. 166—168°, $[\alpha]_D$ —142° (*c* 0,9); аналогично получают ацетат **XXVI**, т. пл. 216—218°, $[\alpha]_D$ —116° (*c* 0,4), и бензоат **XXV**, т. пл. 195—197°, $[\alpha]_D$ —100° (*c* 0,2). 0,5 *г* **XXIII** в 25 *мл* CH_3OH восстанавливают 0,4 *г* $NaBH_4$ в 15 *мл* CH_3OH (~20°, 24 часа) и получают 3β, 7ς-диокси-11-кетотриснорэйфен-8-овую к-ту (**XXVII**), т. пл. 232—233° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ —44° (*c* 0,7; пиридин), $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (lg ε 3,85). 0,13 *г* **XXVII** и 0,5 *г* Zn-пыли в 15 *мл* CH_3COOH (100°, 2 часа) дают 3β-окси-11-кетотриснорэйфен-8-овую к-ту (**XXVIII**), т. пл. 224—226° (из водн. ацетона), $\lambda_{макс}$ 256 *мμ* (lg ε 3,8); **XXVIII** получают также при восстановлении **XXIII** H_2NNH_2 аналогично **XI**. 0,65 *г* **XXVIII** и 0,45 *г* SeO_2 в 15 *мл* диоксана (180°, 4 часа) дают 0,25 *г* 3β-окси-7,11,12-трикетотриснорэйфадиен-5,8-овой к-ты, т. пл. 202—203° (из водн. ацетона) $[\alpha]_D$ —20° (*c* 0,4), $\lambda_{макс}$ 285 *мμ* (lg ε 3,85). К кипящему р-ру 20 *г* **II** в 160 *мл* CH_3COOH прибавляют за 1 час 60 *г* CrO_3 в 180 *мл* 80%-ной CH_3COOH и 14 *г* $K_2S_2O_8$ в 100 *мл* воды, а затем 150 *мл* 50%-ной CH_3COOH, каждый раз отгоняя равный объем; дистиллат нейтрализуют 30%-ным KOH, перегоняют с паром, обрабатывают при 0° 2,4-динитрофенилгидразином и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **III**, т. пл. 77—78°, $\lambda_{макс}$ 366 *мμ* (lg ε 4,36). 19 *г* **IV** и 38 *г* Se нагревают (350°, 48 час.), извлекают 250 *мл* кипящего петр. эфира, адсорбируют на Al_2O_3 (25×2 *см*), вымывают 900 *мл* петр. эфира, кристаллизуют из спирта хроматографируют повторно и очищают через пикрат (выход 0,45 *г*);

получают V, т. пл. 145—146°, $\lambda_{макс}$ 215, 226, 262, 283, 294 и 306 *мμ* (ε 35100, 18500, 44000, 57000, 12500, 12800 и 15700). 2 *г* IV в 75 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* 2 н. H_2SO_4 кипятят 2 часа, извлекают петр. эфир, адсорбируют на 50 *г* Al_2O_3 и вымывают 300 *мл* петр. эфира; выход VII 1 *г*, т. пл. 64—66° (из $CH_2Cl_2 = CH_3OH$), $[\alpha]_D$ —30° (*c* 1,7). VII при озонировании (—70°) в CH_2Cl_2 и разложении озонида Zn + CH_3COOH, (10°, 3 часа) образует ацетон (выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона). 12 *г* VII нагревают с 24 *г* Se и обрабатывают как при дегидрировании IV; вымывают 250 *мл* петр. эфира, перегоняют и превращают в пикрат VIII, выход 0,14 *г*, т. пл. 139—140° (из сп.), из которого получают VIII, $\lambda_{макс}$ 230, 278, 289 и 324 *мμ* (ε 115 000, 7500, 8600 и 1500). При бромировании IX 2%-ным Br_2 в CH_3COOH при 37° расходуется 4,52—5,05 молей Br_2/моль IX (за 1—5 суток); продукт бромирования при восстановлении Zn + CH_3COOH дает IX. 0,5 *г* X в 45 *мл* CH_3COOH и 0,25 *г* SeO_2 в миним. кол-ве воды кипятят 3 часа, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6-петр. эфиром (1 : 3); получают XIII, т. пл. 92—94° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +18° (*c* 0,4), $\lambda_{макс}$ 246, 255 и 264 *мμ* (lg ε 4,25, 4,35 и 4,15). 0,2 *г* XIII в 20 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют (80°, 1 час) с PtO_2, получают 0,14 *г* X, т. пл. 110—111° (из абс. сп.), $[\alpha]_D$ — 9° (*c* 2,3), который с $LiAlH_4$ в эфире дает изоэйфенол, т. пл. 98—100° (из CH_3NO_2), $[\alpha]_D$ — 17° (*c* 2,55). Все $\lambda_{макс}$ определялись в спирте, $[\alpha]_D$ — в $CHCl_3$. М. К.

3979. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. XXVIII. Конденсация ацетилена с 9-метил-1,6-дикето-Δ^5-октагидронафталином. Синтез и превращения 9-метил-1-этинил-1-окси-6-кето-Δ^5-октагидронафталина. Назаров И. Н., Гурвич И. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 956—969

Конденсацией 9-метил-$\Delta^{5(10)}$-окталиндиона-1,6 (I) с HC≡CLi в жидком NH_3 (ж. NH_3) получен 9-метил-1-этинил-$\Delta^{5(10)}$-окталинол-1-он-6 (II). При частичном гидрировании II получен 9-метил-1-винил-$\Delta^{5(10)}$-окталонол-1-он-6 (III). При восстановлении II, III и I Li в ж. NH_3 получены соответственно: 9-метил-1-этинилтрансдекалол-1-он-6 (IV), 9-метил-1-винилтрансдекалол-1-он-6 (V) и 9-метилтрансдекалиндион-1,6 (VI). Дегидратацией V получен 9-метил-1-винил-Δ^1-трансокталон-6 (VII). Гидрированием II получен 9-метил-1-этил-Δ^5-окталинол-1-он-6 (VIII), дальнейшее гидрирование VIII дает смесь *цис*- и *транс*-9-метил-1-этилдекалол-1-онов-6 (IX и X) (7 : 5). X получен также при гидрировании IV и V. Восстановлением III, IX и $C_{(1)}$-эпимера IX (XI) металлич. Li в ж. NH_3 в присутствии спирта получены соответственно: 9-метил-1-винилтрансдекалиндиол-1,6 (XII), 9-метил-1-этилцисдекалиндиол-1,6 (XIII) и $C_{(1)}$-эпимер XIII (XIV). При гидрировании II в спирте с PtO_2 выделен 9-метил-1-этилтрансдекалиндиол-1,6 (XV), при окислении которого получен X, последний, однако, не гидрируется в XV. Предполагается, что промежуточным продуктом при переходе II в XV является соответствующий $\Delta^{5(10)}$-1,6-диол. XV получен также при гидрировании XII. Дегидратацией и последующим гидрированием IX и XI получен один и тот же 9-метил-1-этилцисдекалон-6 (XVI). Аналогично из X получен 9-метил-1-этилтрансдекалон-6 (XVII). Этим, а также отличием VII от известного изомерного диена *цис*-ряда доказана принадлежность IV, V, X, XII, XV к ряду *транс*-декалина. Показано также, что II и ацетиленовый спирт, полученный ранее конденсацией HC≡CH с 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталоном-1 имеют различное пространственное расположение заместителей при $C_{(1)}$. Отмечено влияние заместителей при $C_{(1)}$ на направленность гидрирования Δ^5-6-окталонов. Во всех опытах применялся ж. NH_3, перегнанный через колонку с твердым KOH. C_2H_2 предварительно пропускался через р-р $NaHSO_3$, хромовую смесь, конц. H_2SO_4, натронную известь, $CaCl_2$ и силикагель. Все р-ции с ж. NH_3 велись при —70°. К 0,5 *л* ж. NH_3 при пропускании тока C_2H_2 и перемешивании постепенно добавляют 2 *г* тонконарезанного Li. После обесцвечивания суспензии к ней за 1 час добавляют р-р 25 *г* I в 400 *мл* абс. эфира. После 3,5 час. перемешивания при токе C_2H_2 реакционную массу выливают в р-р 20 *г* NH_4Cl в 150 *мл* воды и II извлекают $CHCl_3$, получают II, выход 70%, т. пл. 171,5—172,5° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 310, 240 *мμ* (ε 60, 15 000), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 217,5—218,5° (из сп.). При замене Li на Na получаются трудно воспроизводимые результаты. 20,4 *г* II в 100 *мл* диоксана гидрируют с 5%-ным Pd/$CaCO_3$ до исчезновения р-ции на C_2H_2 с аммиачным р-ром AgOH, получают III, выход 93%, т. пл. 76,5—77° (из эф.), ДНФГ, т. пл. 167—167,5° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 369 *мμ*. В аналогичных условиях 2 *г* II гидрируют до резкого замедления скорости поглощения H_2 (2 моля H_2), получают VIII, выход 75%, т. пл. 139—139,5° (из сп. с эф.), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 313, 245 *мμ* (ε 80, 14 800), ДНФГ, т. пл. 191—192° (размягчение ~110°), $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 359, 374 *мμ*. 1,5 *г* VIII в спирте гидрируют с Pd/$CaCO_3$ до поглощения 1 моля H_2, выделяют IX, выход 0,7 *г*, т. пл. 106,5—107° (из эф.-петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 207—208° и 0,5 *г* X, т. пл. 105,5—106,5° (из эф.-петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 205—206° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 346 *мμ*. Р-р 0,2 *г* II в спирте исчерпывающе гидрируют с PtO_2, выделяют XV, т. пл. 155,5—156° (из бзл.-эф.). Окислением XV CrO_3 в лед. CH_3COOH получают X. В 180 *мл* ж. NH_3 вносят при перемешивании 0,5 *г* тонконарезанного Li и тотчас приливают р-р 3 *г* III в 100 *мл* абс. эфира. Через 2 часа добавляют кристалл $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ и после исчезновения синей окраски смесь выливают в 90 *мл* 10%-ного р-ра NH_4Cl получают V, выход 65%, т. пл. 97—97,5° (из эф.), ДНФГ, т. пл. 180—181°. Аналогично из II получают IV, выход 50%, т. пл. 158,5—159,5° (из бзл. с петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 199,5—200,5°. Р-р 0,2 *г* V в спирте гидрируют с PtO_2 до поглощения 1 моля H_2, получен X. Аналогично с Pd/$CaCO_3$ из IV получен X, а из XII — XV. Восстановление I Li в ж. NH_3 и хроматографирование продукта р-ции дает VI, выход 150 *мг*, т. пл. 53,5—54,5° (из эф.), *бис*-ДНФГ, т. пл. 241—242°, $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 363 *мμ*, дисемикарбазон т. пл. 238—239°. Внесение в р-цию безводн. NH_4Cl до прибавления Li не изменило выход VI. К р-ру 0,27 *г* Li в 200 *мл* ж. NH_3 при перемешивании добавляют р-р 1,3 *г* III в 40 *мл* эфира через 75 мин. по каплям 15 *мл* безводн. CH_3OH и 0,18 *г* Li, получают 0,9 *г* неочищ. XII, т. пл. чистого 137—137,5° (из эф.-бзл.). Аналогично из 0,7 *г* IX получают XIII, т. пл. 118—119° (из бзл.-эф.), а из XI получают XIV, выход 1,2 *г*, т. пл. 231—232° (из сп.), частично возгоняется в капилляре. Смесь 1,9 *г* V, 1 *г* мелкорастертого $KHSO_4$ и 0,5 *г* пирогаллола нагревают в вакууме (60 *мм*)

40 мин. при 140—145°, получают 0,9 *г* **VII**, т. кип. 118,5—120°/5 *мм*, т. пл. 46—47° (из эф.), семикарбазон, т. пл. 200,5—201,5° (из CH_3OH). 2 *г* *цис*-9-метил-1-винил-Δ^1-окталона-6 гидрируют в спирте с PtO_2, получают 1,5 *г* **XVI** т. кип. 104—105°/2 *мм*, n_D^{25} 1,5010, d_4^{20} 0,9907, семикарбазон, т. пл, 127—127,5° (из сп.), ДНФГ, т. пл 144—145° и 148—149° (из сп.). Р-р 0,8 *г* **XI** в 20 *мл* абс. толуола кипятят с 24 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ с водоотделителем. После гидрирования продукта р-ции и хроматографирования получают 250 *мг* **XVI**, в остатке **XI**. Аналогично из 0,7 *г* **IX** получают 340 *мг* **XVI**. Из 0,7 *г* **X** аналогично получают 200 *мг* **XVII**, n_D^{21} 1,5050, семикарбазон, т. пл. 200—201° (из водн. сп.), НФГ, т. пл. 156—157° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 347 *mμ*. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1955, 9568. И. Г.

3980. **Изучение двух бистероидов, выделенных из реакции Сальковского с холестерином. Шопен** (Étude de deux bistéroïdes isolés de la réaction de Salkowski du cholestérol. Chopin Jean), Ann. chimie, 1954, 9, nov. déc., 605—648 (франц.)

При действии конц. H_2SO_4 на р-р холестерина (**I**) в $CHCl_3$ (р-ция Сальковского) выделены: 3,3′-бисхолестатетраен-2,4,2′,4′ (**II**) и его изомер 3,3′-бисхолестатетраен-3,5,3′,5′ (**III**). Смесь **II** и **III** получена также нагреванием **I** с $(CH_3CO)_2O$ и H_2SO_4. Установлена идентичность **II** с α-холестериленом (Liebigs Ann. Chem., 1848, **66**, 5), а **III** с продуктом дегидратации пинакона Δ^4-холестенона-3 (**IV**) (Ber., 1940, **73**, 893; 1906, **39**, 518). Из **II** получен продукт неустановленного строения, сравнимый по антирахитич. активности с витаминами D_2 и D_3 (см. C. r. Acad. Sci., 1952, **235**, 1439). Строение **IV** доказано расщеплением его $Pb(CH_3COO)_4$ (**V**) до Δ^4-холестенона-3 (**VI**). Расположение двойных связей в **III** следует из его УФ-спектра и спектра 3,3′-бисхолестагексаена-3,5,7,3′,5′,7′ (**VII**), полученного действием N-бромсукцинимида (**VIII**) на **III**. Дегидрированием **II** и **III** получены γ-метилциклопентанофенантрен (**IX**) и углеводород $C_{25}H_{24}$ (**X**), которые образуются также из **I** (Liebigs Ann. Chem., 1927, **459**, 1). При гидрировании **II** и **III** образуется 3,3′-бисхолестан (**XI**). Расположение двойных связей во **II** следует из УФ-спектра и из факта присоединения ко **II** 2 молей малеинового ангидрида. Действием C_6H_5COOOH (**XII**) на **III** в р-ре $CHCl_3$ выделена триокись **III** (**XIII**), к-та $C_{25}H_{42}O_4$ (**XIV**) и продукт частичного омыления **XIII** — в-во $C_{54}H_{90}O_5$ (**XV**). При действии смеси H_2SO_4 и CH_3COOH на **II** получен неизвестный ангидрид $C_9H_{10}O_3$ (**XVI**), который получается в тех же условиях из **I**. Действием **VIII** на **II** с последующей обработкой пиридином получены углеводороды состава $C_{54}H_{28}$ (**XVII**), содержащий, судя по УФ-спектру, две двойные связи в разных циклах (**XVIII**), (**XIX**), а также **VII**. Дан обзор р-ций конденсации и хим. активации стеринов и приведена зависимость антирахитич. активности от строения боковой цепи витаминов D. К р-ру **I** в $CHCl_3$ добавляют конц. H_2SO_4 (1/5 от объема $CHCl_3$). Через 10 мин. слой $CHCl_3$ отделяют, промывают водой и спиртом, высаживают **II**, выход 10—15%, т. пл. 395° (из бзл.), размягч. от 365° $[\alpha]_{578\,m\mu}^{17°}$ —41° (*c* 0,00109; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 272, 280 (ε 419), 293 *mμ* (в эф.), 275 *mμ*; тетрабромид, т. пл. 130—134°; продукт конденсации с 2 молями малеинового ангидрида, т. разл. 258—260°. Из маточного р-ра после отделения **II** и хроматографирования на Al_2O_3 (вымывание смесью петр. эф. и эф.) выделен **III**, выход 3%, т. пл. 375° (из бзл.), $[\alpha]_{578\,m\mu}^{18°}$ —243° (*c* 0,00134; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 299,312 (lg ε 4,71), 327 *mμ*, изгиб 288 *mμ*. **II** получен также действием 80%-ной H_2SO_4 на **I**. К р-ру 1,27 *г* **I** в 20 *мл* CH_3COOH добавляют 1,27 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* H_2SO_4. Смесь нагревают при 85° 3 часа. Осадок отфильтровывают и хроматографируют, получают 107 *мг* смеси **II** и **III**, $\lambda_{макс}$ 290, 280—286, 305—310 *mμ*. Р-р 10^{-3} моля **IV** в 100 *мл* абс. C_6H_6 смешивают с р-ром $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ моля **V** в 100 *мл* абс. C_6H_6, через 1,5 часа р-р промывают водой, получают **VI**, выход 100%, т. пл. 81° (из ацетона). При взаимодействии **III** и **VIII** в горячем C_6H_6 и последующем кипячении продукта р-ции с пиридином несколько минут получают **VII**, выход 30%, $[\alpha]_D^{19}$ +204° (*c* 0,0011; хлф.), $\lambda_{макс}$ 385,398 *mμ*. При дегидрировании **II** с Pd / C (340—350°) получен **X**, т. пл. 220°, $\lambda_{макс}$ 283, 290, 305, 323 *mμ*. При дегидрировании **II** с Se (340—360°) получены **X** и **IX**, т. пл. 120°. Дегидрирование **III** дало некристаллизующуюся смесь с УФ-спектром **IX** и **X**. Действием **XII** на **II** при —8° 18 час. и 96 час. при 20° из фракции, нерастворимой в ацетоне после хроматографии, получено 5% **XIII**, т. пл. 336—339° (из бзл.-эф.), $[\alpha]_D^{23}$ +32° (*c* 0,00383; хлф.), **XV**, т. пл. 236°. Из фракции, растворимой в NaOH получена к-та **XIV**, выход 3%, т. пл. 201—202° (из бзл.-эф.), $[\alpha]_D^{20}$ +40° (*c* 0,0025; хлф.). К суспензии 1 *г* **II** в 100 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$ постепенно добавляют 10 *мл* конц. H_2SO_4. После разбавления и хроматографирования выделен **XVI**, т. пл. 57—57,5° $\lambda_{макс}$ 250 *mμ*. К 2 *г* **II** в 250 *мл* абс. C_6H_6 добавляют 1 *г* 93%-ного **VIII**. Тотчас после появления красной окраски прибавляют 5 *мл* C_5H_5N и кипятят 30 мин., получают 80 *мг* **XVIII**, т. пл. 285—290° (из бзл.), $[\alpha]_D^{20}$ 0 (*c* 0,0013; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в циклогексане) 243, 248, 315, 328 и 375 *mμ* ($E_{1\,см}^{1\%}$ 248, 244, 140, 150). Хроматографией маточного р-ра на Al_2O_3 получено 40 *мг* **XVII**, т. пл. 210—212°, $[\alpha]_D^{20}$ +53° (*c* 0,0038; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в циклогексане) 240 *mμ* (ε 4,01), **XIX**, т. пл. 266—268° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]_D^{20}$ +83° (*c* 0,0009; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 338, 352 *mμ* (ε 400,414) и **VII**. Кипячением **II** в смеси CH_3COOH и дихлорэтана получена смесь в-в с $\lambda_{макс}$ 265 *mμ* и антирахитич. активности 300 000 м. е. в 1 *г*. Из этой смеси после омыления 5%-ным KOH в CH_3OH и хроматографии выделено в-во с т. пл. 244° и активностью близкой к витамину D_2 и D_3. И. Г.

3981. **Исправления к статье «Стероиды. XIII. Превращение эргостерина в прогестерон». Джонсон, Ньюболд, Спринг** (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1955, 37398.

3982. **Исправления к статье «Стероиды. Часть XIV. 7,8-окспроизводных α- и 9 β-эргостанонов-11». Грегор, Лэрд, Маклейн, Ньюболд, Спринг** (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим., 1955, 40233.

3983. **К получению 21-эфиров Δ^5-прегнендиол-3β, 21-она-20 из Δ^5-прегненол-3β-она-20. Рушиг** (Zur Darstellung von 21-Estern des Pregnen-(5)-diol-(3β,21)-ons-(20) aus Pregnen-(5)-ol-(3β)-on-(20). Ruschig Heinrich), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 878—883 (нем.)

Описано превращение Δ^5-прегненол-3β-она-20 (**I**) в 21-эфиры Δ^5-прегнендиол-3β, 21-она-20 (**II**-спирт). **I** дает при конденсации с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa и последующем омылении Δ^5-прегненол-3β-он-20-оксалиловую-21 к-ту (**III**), соли которой при нагревании в водн. р-ре распадаются с образованием **I**. При действии J_2 на соли енольной формы **III** образуется 21-иод-Δ^5-прегненол-3β-он-20-оксалиловая-21 к-та, превращающаяся в щел. среде в 21-иод-Δ^5-прегнен-3β-ол-он-20

(IV). При взаимодействии IV с CH_3COOK в гомог. среде (водн. ацетон, доведенной лед. CH_3COOH до pH 6,5) получен 21-ацетат II. Аналогично синтезируют другие эфиры II. К р-ру 0,6 *г* Na в 55 *мл* спирта добавляют 6,32 *г* I, а затем 5,84 *г* $(COOC_2H_5)_2$ в 8 *мл* спирта, смесь кипятят 6 час., оставляют при 20° на 12 час. и получают Na-соль енольной формы этилового эфира III (V), выход 8,3 *г*, 95%, образующего при омылении со спирт. KOH III, выход 5,9 *г*, т. пл. 225° (разл., из CH_3OH). 2,19 *г* V кипятят 1 час со спирт. р-ром KOH (0,28 *г* KOH), добавляют при охлаждении р-р 1,27 *г* J_2 в 30 *мл* CH_3OH (20 мин.), выливают смесь в воду, добавляют KOH и получают IV, выход 1,64 *г*, т. пл. 153° (разл., из водн. CH_3OH). 43,8 *г* V обрабатывают р-ром J_2 в CH_3OH, через 30 мин. добавляют р-р 2,5 *г* Na в 136 *мл* CH_3OH, перемешивают 1 час, добавляют 2 *л* воды, выпавший IV фильтруют и добавляют к р-ру 60,4 *г* CH_3COOK в 3 *л* ацетона, 0,76 *л* воды и 35 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят смесь 5 час., упаривают и получают 21-ацетат II, выход 74%, считая на I, т. пл. 182—183° (из ацетона). 4,44 *г* C_2H_5COOH нейтрализуют 1 н. KOH, добавляют 300 *мл* ацетона, 16 *мл* воды, 5,5 *мл* C_2H_5COOH и затем 2,21 *г* IV. После кипячения 2,5 часа выделяют 21-пропионат II, выход 1,16 *г*, т. пл. 161°. Аналогично получают: 21-бутират II, т. пл. 125—126°, 21-триметилацетат II, т. пл. 177—179°, 21-полусукцинат II, т. пл. 214°. Л. Б.

3984. Конфигурация гидроксильных групп в гитогенине. Дьерасси, Хай, Гросникл, Эрлик, Мур, Скотт (The configuration of the hydroxyl groups in gitogenin. Djerassi Carl, High L. B., Grossnickle T. T., Ehrlich R., Moore J. A., Scott R. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 17, 474—476 (англ.)

Установлено, что гидроксильные группы в гитогенине (I) обладают ориентацией 2α,3β, т. е. что I является 5α,22а-спиростандиолом-2α,3β. Ранее было показано, что I отличается от полученных синтетически 5α,22а-спиростандиола-2β,3α (II) и его 2β,3α-изомера (Pataki J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5375). Теперь синтезирован последний стереоизомер этого ряда 5α,22а-спиростандиол-2α,3β (III), и показано, что он также не идентичен I. Из тигогенина получен Δ^2-5α,22а-спиростен, образующий при гидроксилировании с реактивом Прево в водн. CH_3COOH (Winstein S. и др., J. Amer. Chem., Soc., 1942, **64**, 2784) III, т. пл. 223—224° (из гексана-ацетона), ит. пл. 235—237° (изCH_3OH), $[\alpha]_D$ −49°, диацетат, т. пл. 202—205°, $[\alpha]_D$ −40°. III дает ацетонид, т. пл. 239—241°, $[\alpha]_D$ −31°, и образует гитогеновую к-ту при окислении с помощью CrO_3. При окислении I, II и III $Pb(CH_3COO)_4$ получены следующие значения *к* в *л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$*: для III $31{,}9 \cdot 10^{-3}$, для II $13.2 \cdot 10^{-3}$, для I $1{,}65 \cdot 10^{-3}$, для дигитогенина $1{,}63 \cdot 10^{-3}$. Полученные данные доказывают также 2α,3β-ориентацию для дигитогенина, коммогенина и юкагенина (IV), генетически связанных с I. Ранее было найдено, что образцы I, выделенные из *Agave schottii* и *A. lechugilla* дают красную окраску с конц. H_2SO_4. Проверкой на тщательно очищ. образцах I, полученных из указанных растений, из *Digitalis purpurea* и *Acrospira asphodeloides*, а также каталитич. восстановлением IV, установлено, что I не дает эту цветную р-цию, а что она, повидимому, вызывается наличием следов IV. Л. Б.

3985. О сердечных ядах растительного происхождения. Сообщение XXV. О строении адинерина и о положении двойной связи в сциллирозиде. Чеше, Гриммер (Über pflanzliche Herzgifte, XXV. Mitteil. Zur Konstitution des Adynerins und ein Beitrag zur Stellung der Doppelbindung im Scillirosid. Tschesche Rudolf, Grimmer Gernot), Chem. Ber., 1954, **87**, № 3, 418—423 (нем.)

Для адинерина (I), гликозида *Nerium oleander* ранее (Tschesche R., Bohle K., Ber., 1938, **71**, 654) принималось, что углеводный остаток является метиловым эфиром 2-дезоксигексаметилозы. В результате гидролиза изоадинерина (II) 0,1 н. HCl выделена α-дигиноза, т. пл. 88—91°, $[\alpha]_D^{20}$ +52° ± 3° (вода), идентифицированная сравнением с заведомым образцом. В I и II двойная связь находится в $\Delta^{8,9}$, что подтверждается положительной р-цией Тортелли-Яффе (Т.-Я.) (Westphal U., Ber., 1939, **72**, 1243). Так как продукт гидролиза 1-адинеригенин (III) дает отрицательную р-цию Т.-Я., то, повидимому, при гидролизе I двойная связь под действием к-ты в III перемещается из положения 8,9 в положение 7,8. Перемещение в положение 9,11 исключается, так как в этом случае двойная связь должна гидрироваться в лед. CH_3COOH, что для III не наблюдается. Таким образом, истинный агликон I еще не известен. Ангидроадинеригенин, тетрагидроангидроадинеригенин также показывают отрицательную р-цию Т.-Я. и, следовательно, содержат двойную связь в положении 7,8, а не в 8,9 и не в 8,14. Авторы предполагали ранее, что отсутствие сердечного действия у I и II объясняется наличием в них связи 8,9, но сциллирозид (IV), содержащий такую связь, оказался активным, тогда как III не активен. Поэтому отсутствие активности III, а следовательно и I и II, повидимому, вызывается тем, что 3-OH-группа в III находится в α-положении. Все высказанные соображения подтверждаются ИК-спектрами III (даны кривые), ацетата $\Delta^{7(8),14(15)}$-ангидроадинеригенина, II и IV. Последний дает отрицательную р-цию Т.-Я., что не согласуется с наличием в нем $\Delta^{8(9)}$-связи, в этом случае предполагают, что 12-OH-группа оказывает разрушительное влияние на окраску при р-ции Т.-Я. Получен ацетат III, т. пл. 163—164° (из хлф.-эф.), $[\alpha]_D^{20}$ +42,4° (CH_3OH). Сообщение XXIV см. РЖХимБх, 1955, 12583. В. М.

3986. Десэтилликорамин. Уайлдман, Нортон (Desethyllycoramine. Wildman W. C., Norton W. T.), J. Amer. Chem., Soc., 1954, **76**, № 1, 152—155 (англ.)

Десэтилликорамин (I) синтезирован по схеме: (II)→(III)→(IV)→(V)→I. Проверен другой путь синтеза: II→VI→(VII)→(VIII). Однако гидроксилирование VIII пермуравьиной к-той не дало I. Структура полученных соединений подтверждается изучением их ИК-спектров в области 2—15 μ.

I R=CH_3, R′=H; II, III R=NO_2; IV, VI R=NH_2; V R=R′=H; VII R=H, VIII R=CH_3; IX R=CH_3, R′=C_2H_5

На основании работ по окислению ликорамина (IX) (Kondo H., Ishiwata S., Ber., 1937, **70**, 2427) и легкости гидроксилирования II надмуравьиной к-той, авторы предполагают *транс*-конфигурацию гидроксилов у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ в молекуле IX. К р-ру 0,34 *г* 30%-ной H_2O_2 в 15 *мл* 88%-ной HCOOH добавляли небольшими порциями 2,33 *г* II, смесь оставляли на 12 час. при 20°,

упаривали в вакууме, остаток растворяли в 20 *мл* спирта, содержащего 3 *мл* конц. HCl, нагревали 50 мин, обесцвечивали углем, выливали в 100 *мл* горячей воды, выход III 78%, $C_{13}H_{17}O_3N$, т. пл. 118—118,5° (из воды). При гидрировании 2,083 *г* III в 30 *мл* лед. CH_3COOH над PtO_2 получили 1,81 *г* IV, $C_{13}H_{19}O_3N$, т. пл. 177—178° (из воды), хлоргидрат т. пл. 263—265° (из сп.); со скелетным Ni в спирте выход IV 82%. Р-р 0,716 *г* хлоргидрата IV в 5 *мл* воды подщелачивали 10%-ным NaOH, добавляли 0,3 *мл* формалина, оставили на 30 мин., периодически встряхивая, выделили хлоргидрат V выход 73%, $C_{14}H_{20}NO_3Cl$, т. пл. 274,5—275° (разл.; из сп.); V безводн. и тригидрат, т. пл. 212—213° (из воды). Р-р 0,416 *г* V в 3 *мл* воды подщелачивали 10%-ным NaOH, нагревали 16 час. с 4 *мл* формалина и 6 *мл* 88%-ной HCOOH, выход I 86%, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot H_2O$, т. пл. 100—120° (из воды), хлоргидрат 223—225° (разл.; из сп.), иодметилат, т. пл. 210—212°, затвердевает и разл. 227°. 10 *г* II в 170 *мл* безводн. эфира добавляли к 9 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* безводн. эфира, кипятили 2,5 часа, выход смеси *цис*-и *транс*-изомеров VIa и VIб 89%. Хлоргидраты VIa и VIб разделили по растворимости в ацетоне. Хлоргидрат VIa, выход 55%, $C_{13}H_{18}NOCl$, т. пл. 215—217° (разл., из CH_3OH-эф.), бензамид VIa, т. пл. 142—142,5 (из бзл.-петр. эф.). Хлоргидрат VIб, выход 8%, т. пл. 150—152° (разл.; из CH_3OH-эф.). Водн. р-р 5,15 *г* VIa подщелочили 5%-ным NaOH, основание извлекли эфиром, нагрели с 4 *мл* формалина, 20 мин., 100°, образовавшееся шиффово основание экстрагировали C_6H_6, растворили в 12 *мл* HCl (1:1), выход хлоргидрата VII 64%, $C_{14}H_{18}NOCl$, т. пл. 240—242° (разл.; из CH_3OH-эф.), фенилтиоуреид $C_{21}H_{22}N_2OS$, т. пл. 176—178° (из CH_3OH). Из маточного р-ра после выделения VII получено 0,81 *г* (7%) изомерного в-ва, т. пл. 222—228° (разл.). Основание из 1,33 *г* хлоргидрата VII метилировали 1,5 *мл* 88%-ной HCOOH и 1,5 *мл* формалина, 19 час. кипения, приливали 2 *мл* HCl (1 : 1), упаривали, растирали с ацетоном, выход хлоргидрата VIII 96%, $C_{15}H_{20}NOCl$, т. пл. 211,5—213° (разл.; из изопропанола или CH_3OH-эф.). А. Б.

3987. **Строение иодметилата протопина. Поправка.** **Анет, Марион** (The structure of protopine methiodide: A correction. Anet F. A. L., Marion Léo), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 4, 452—455 (англ.)

Установлено, что в-во, которое ранее считалось иодметилатом протопина (РЖХим, 1955, 54959), идентично с иодгидратом протопина. У вновь синтезированного иодметилата протопина (т. пл. 213—215° с разл.) имеется полоса C = O, поэтому ему приписано строение, аналогичное строению иодметилата криптопина (РЖХим, 1954, 30 492). При этом отпадает необходимость постулирования равновесия разных форм в р-ре. Найдено, что CO-группа сильно взаимодействует с соседним бензольным кольцом, что приводит к смещению полосы C=O в ИК-спектре до 1667 $см^{-1}$; одновременно наблюдается батохромное смещение длинноволновой полосы в УФ-спектре. В. А.

3988. **β-Иохимбин из корней *Rauwolfia canescens* L. 6. Сообщение об алкалоидах *Rauwolfia*. Гофман** (β-Yohimbin aus den Wurzeln von *Rauwolfia canescens* L. 6. Mitteilung über *Rauwolfia*-Alkaloide. Hofmann A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 536—538 (нем.)

Из корней *Rauwolfia canescens* L. выделен β-иохимбин (I) ($C_{21}H_{26}O_3N_2$), выделенный ранее из коры *Yohimbe* (Heinemann H., Ber., 1934, **67**, 15). 45 *г* смеси легкорастворимых в $CHCl_3$ алкалоидов, выделенных из 6,8 *кг* корней (см. РЖХим, 1955, 14083) хроматографируют на 6 *кг* Al_2O_3. Вымывают $CHCl_3$ аймалицин-(δ-иохимбин), $CHCl_3$ с 0,5% спирта — канесцин, резерпин, псевдоиохимбин, иохимбин, коринантин; $CHCl_3$ с 1% спирта вымывают I (1,79 *г*), т. пл. 246—249° (разл., из CH_3OH, сп., ацетона, хлф., бзл.), α_D^{20} —48° (*c* 0,5, в пиридине), α_D^{20} —16° (*c* 0,5, в сп.), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 226 *мμ* (lg ε 4,56), 283 *мμ* (lg ε 3,88), 290 *мμ* (lg ε 3,81). Хлоргидрат I, т. пл. 294—299° (разл.), α_D^{20} +37 ±2° (*c* 0,5, в воде). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40245. В. Р.

3989. **Восстановление *апо*-иохимбина алюмогидридом лития. Брюш, Каррер** (Reduktion des *Apo*-yohimbins mittels Lithiumaluminiumhydrid. Brüesch J., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 905—908 (нем.)

При восстановлении *апо*-иохимбина (I) $LiAlH_4$ получены два продукта: дигидро-*апо*-иохимбаль (II) и *апо*-иохимбиловый спирт (III). Аналогичные случаи восстановления $LiAlH_4$ эфиров α, β-ненасыщ. к-т в литературе не описаны. При каталитич. гидрировании II с PtO_2 получен дигидро-*апо*-иохимбиловый спирт (IV). В тех же условиях при гидрировании III поглощается 1,4 моля H_2. К 13,5 *мл* 0,66 *M* р-ра $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (V) прибавляли р-р из *г* I в 30 *мл* V и кипятили 5,5 часа, получено 250 *мг* II, $C_{20}H_{24}ON_2$, т. пл. 192—195°, *n*-нитрофенилгидразон, т. разл. 230° (из водн. сп.). Из маточного р-ра после выделения II получена смесь II и III, из которой II отделяли в виде *n*-нитрофенилгидразона. III, $C_{20}H_{24}ON_2$, т. пл. 178—181° (из сп.), ацетат, т. пл. 209—213° (из сп.). 96 *мг* II в 10 *мл* CH_3COOH гидрировали с 80 *мг* PtO_2, получено IV, $C_{20}H_{26}ON_2$, т. пл. 202—205° (из сп. ацетат, т. пл. 209—213° (из сп.). Т. П.

I R=$COOCH_3$; III R=CH_2OH; II R′=CHO; IV R′=CH_2OH

3990. **Конфигурация 3-го углеродного атома дигидрокоринантеана, коринантеидана, иохимбана и *алло*-иохимбана. Жано, Гутарель, Ле-Ир, Цацас, Прелог** (Konfiguration des Kohlenstoff-Atoms 3 von Dihydrocorynanthean, Corynantheidan, Yohimban und *Allo*-yohimban. Janot M.-M., Goutarel R., Le Hir A., Tsatsas G., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1073—1078 (нем.)

Дигидрокоринантеан (I) (Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1207) и коринантеидан (II) (РЖХим, 1955, 14086) являются диастереомерами и получаются из дигидрокоринантеина и коренантеидина. При озонировании I и II выделены пиррохинолоны (III и IV). Из иохимбина был получен пиррохинолон (V) (РЖХим, 1954, 34203). Данные об УФ- и ИК-спектрах III, IV, V, приведенные в таблице, указывают на их близость. При окислении I и II $Pb(CH_3COO)_4$ получены тетрадегидропроизводные, выделенные в виде нитратов (VI, VII) и перхлоратов (VIII, IX). При окислении иохимбана (X) и *алло*-иохимбана (XI) в аналогичных условиях авторы выделили перхлорат тетрадегидроиохимбана (XII) и тетрадегидроаллоиохимбана (XIII). Асимметрич. $C_{(3)}$ у I, II, X и XI имеет одинаковую конфигурацию, поскольку наблюдаются близкие сдвиги величин молекулярного вращения (ΔM_D) вправо при превращении этих в-в в перечисленные выше соединения, не имеющие асимметрии у $C_{(3)}$ или содержащие измененные заместители в окружении $C_{(3)}$. Найдены величины ΔM_D: I → III = 218°, II → IV = 242°, I → VI = 387°, II → VII = = 352°, I → VIII = 407°, II → IX = 401°, X → XII = 597°, XI → XIII = 316°. Поскольку абсолютная конфигурация X определена (РЖХим, 1955, 554), то этим определяет-

ся также абсолютная конфигурация $C_{(3)}$ у I, II, XI. Авторы предлагают новые пространственные ф-лы XI, резерпина [XIV, R = OCH_3, R' = 3,4,5-$(OCH_3)_3C_6H_2COO$] и дезерпидина [XV, R = H, R' = 3,4,5-$(OCH_3)_3C_6H_2COO$]. В р-р 282 *мг* I (т. пл. 188,5°, $[\alpha]_D$ —33° (*с* 1,20; CH_3OH)) в 10 *мл* CH_3COOH и 2,5 *мл* воды при 0° пропускали избыток O_3 4 мин., получено 168 *мг* III, $C_{19}H_{24}ON_2$, при 145° сжимается, при 228° плавится, $[\alpha]_D$ +42° (*с* 0,36; CH_3OH). Аналогично из 282 *мг* II (т. пл. 155—156°, $[\alpha]_D$ —95° (*с* 1,46; CH_3OH)) получено 170 *мг* IV, т. пл. 218—221°, $[\alpha]_D$ —12° (*с* 0,663; CH_3OH). К р-ру 400 *мг* XI в 5 *мл* CH_3COOH прибавлено частями при 60—80° 3 *г* тетраацетата Pb, смесь разбавлена 200 *мл* воды, подщелочена р-ром Na_2CO_3 до pH 8 и промыта эфиром. Водн. слой сильно подщелочен NaOH и извлечен $CHCl_3$, выделено 128 *мг* перхлората XIII, $C_{19}H_{21}O_4N_2Cl$, т. пл. 217°, $[\alpha]_D$ —43° (*с* 1,13, ацетон). Т. П.

3991. Способ получения 6-аминоанабазина и лупинина из технической смеси анабазина и лупинина. Хромов-Борисов Н. В., Ваткина Э. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1161—1162

6-аминоанабазин (I) образуется при обработке смеси анабазина (II) и лупинина (III) $NaNH_2$ с выходом 41%, аминирование чистого II дает I с выходом 22—29%. 50 *г* смеси II (80%) и III (20%) нагревали с 30 *г* $NaNH_2$ и 300 *г* диметиланилина (IV) (130—135°, 5 час.; 140—145°, 6 час.), разлагали ледяной водой, экстрагировали эфиром. Остаток после отгонки эфира разгоняли (7 *мм* рт. ст.): с т. кип. до 100°—IV; с т. кип. 125—128°—3,8 *г* II и 6,8 *г* III, с т. кип. 185—195°—16 *г* I, т. пл. 109° (из толуола), и 2 *г* III. А. Б.

3992. О кураре-алкалоидах. Бодендорф, Шейбе (Über Curarealkaloide. Bodendorf K., Scheibe W.), Arch. Pharmazie, 1954, **287**/59, № 9-10, 555—561 (нем.)

Алкалоиды из образца калебасс-кураре (КК) разделены на фракции: (а) третичных оснований; (б) четвертичных оснований. Фракция **а** содержала *d*-хондокурин, при обработке ее CH_3J был получен иодид *d*-хондокурарина (I — основание). Фракция **б** содержала новый моночетвертичный алкалоид *d*-протохондокурарин (II); нитрат $C_{37}H_{40}O_6N_2 \cdot 2HNO_3 \cdot 0,5H_2O$, т. пл. 265° (разл.), $[\alpha]^{20}_D$ +175° (*с* 2; H_2O). При действии на II CH_3J метилируется третичный азот и образуется иодид I. После действия на сумму алкалоидов из КК CH_3J с выходом 50% выделен иодид I; из маточного р-ра были изолированы также новые алкалоиды — *l*-изохондокурарин (III) (выход 5%) и *d*-неохондокурарин (IV) (выход 1%). I, IV и *d*-тубокурарин (V) содержат по 2 CCH_3 и 2 фенольных OH, при метилировании последних из I, IV и V образуется диметиловый эфир *d*-тубокурарина (VI). Курареподобное действие проявляется в дозах: нитраты I — 35 γ и II — 45 γ, хлориды III — 600 γ, IV — 8 γ и V — 100 γ. 1 *кг* КК извлекают водой. Из экстракта алкалоиды осаждают $HgCl_2$. Осадок суспензируют в метаноле, насыщают H_2S. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в метаноле и р-р подвергают обработке $HgCl_2$. Из осадка выделяют ~100 *г* алкалоидов, которые растворяют в 1 *л* безводн. CH_3OH, добавлением K_2CO_3 устанавливают pH 7,5, фильтруют и нагревают фильтрат с 75 *г* CH_3J 2 часа при 40°. Продукт р-ции растворяют в метаноле, добавляют $AgNO_3$ до удаления J', выделяют нитрат I, т. пл. 264° (разл., из метанол-ацетона, 1 : 4), $[\alpha]^{20}_D$ +182° [(*с* 2; H_2O); хлорид I, т. пл. 265° (разл.), $[\alpha]^{20}_D$+175° (*с* 2; H_2O). Маточные р-ры после выделения нитрата I упаривают. Остаток (50 *г*) растворяют в метаноле; из р-ра алкалоиды осаждают $HgCl_2$. Из осадка комплексной соли обработкой H_2S получают метанольный р-р хлоридов алкалоидов, из которого при упаривании и стоянии остатка выкристаллизовывается хлорид III, $C_{38}H_{42}O_6N_2 \cdot 2HCl \cdot 0,5H_2O$, выход 5 *г*, т. пл. 278° (разл.; из метанола-ацетона), $[\alpha]^{20}_D$—150° (*с* 2; H_2O). Сухой остаток из маточного р-ра после выделения хлорида III растворяют в 150 *мл* воды, из р-ра дробно осаждают иодиды при добавлении конц. водн. р-ра KJ. Последнюю фракцию, светложелтый осадок, превращают в нитрат, выделяют 1 *г* нитрата IV, $C_{38}H_{42}O_6N_2 \cdot 2HNO_3$, $[\alpha]^{20}_D$ +185° (*с* 2; H_2O); хлорид IV, т. пл. 268° (разл., в статье приведена также т. пл. 427°), $[\alpha]^{20}_D$ + 179° (*с* 2; H_2O). Иодид VI, т. пл. 256—257°, $[\alpha]^{20}_D$ + 155° (*с* 0,75; H_2O), $[\alpha]^{20}_D$ +162° [(*с* 2; метанол); хлорид VI, т. пл. 234—235°, $[\alpha]^{20}_D$ +155° (*с* 0,75; H_2O), $[\alpha]^{20}_D$ + 162° (*с* 2; метанол). Диметиловый эфир III, т. пл. 246°, $[\alpha]^{20}_D$ —129° (*с* 2; метанол). К. Д.

3993. Хиноксалинилтиамины и их структурные аналоги. Грин, Делаби (Sur les quinoxalothiamines et dérivés à structure analogue. Green Arthur, Delaby Raymond.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 704—707 (франц.)

Описаны хиноксалиновые соединения, подобные по структуре витамину B_1, двух видов: у одних (I) хиноксалиновый радикал связан (через метиленовое звено, в виде четвертичной соли) с молекулой 4-метил-5-β-оксиэтил)-тиазола (II), у других (III) — с молекулой пиридина (IV). Синтез I и III осуществлен по следующей схеме: действием $BrCH_2COCOOH$ (V) на IV или гидролизом четвертичной бромистой соли N-(γ-бром-γ-фталимидоацетонил)-IV (Va) получают соответственно бромистые четвертичные соли N-(β-карбокси-β-кетоэтил)-IV (VI) или N-(β-формил-β-кетоэтил)-IV (VII). Аналогичным образом, применяя II вместо IV, получают соответствующие производные тиазолия. Конденсацией *о*-диаминов с VI или VII получают III, а при употреблении вместо VI и VII аналогичных производных тиазолия — I. Смесь 16,2 *г* V, 9 *г* безводн. IV и 80 *мл* бутанола нагревают до кипения и прибавляют 10,8 *г* *о*-фенилендиамина (VIII). Получают III (R = H, R' = OH, X = Br), выход 55%, т. пл. 255° (из сп.); последний взаимодействием с KJ превращают в иодид, т. пл. 220°. Р-р 2,2 *г* Va, 2,16 *г* VIII и 0,41 *г* CH_3COONa в 30 *мл* спирта кипятят 45 мин., удаляют р-ритель и прибавляют ацетон; получают III (R = R' = H, X = Br), выход 80%, т. пл. 201° (из абс. сп.); иодид, т. пл. 196° (из воды). Аналогично получены другие III (перечисляются R, R', выход в %, т. пл. в °C при X = Br, т. пл. при X = J): CH_3, OH, 45, 273, 262; CH_3, H, 71, 234, 222; Cl, OH, 52, 235, 228; Cl, H, 80, 218, 210; I: H, OH, 22, 227, 214; CH_3, OH, 24, 240

229; Cl, OH, 20, 224, 205. Приведены максимумы поглощения в УФ-спектрах для солянокислой и щел. среды. А. Т.

3994. Структура витамина B_{12}. Кристаллический лишенный нуклеотидов продукт гидролиза витамина B_{12}. Каннон, Джонсон, Тодд (Structure of vitamin B_{12}. A crystalline nucleotidefree degradation product of vitamin B_{12}. Cannon J. R., Johnson A. W., Todd Alexander R.), Nature, 1954, 174, № 4443, 1168—1169 (англ.)

Смесь кобальтсодержащих к-т, полученных при щел. гидролизе витамина B_{12} (I), и свободных нуклеотидов разделяют электрофорезом на спец. ватманской бумаге толщиной 1,5 *мм*. Преобладает фракция, соответствующая шестиосновной к-те (II). Аммонийную соль II адсорбируют на колонке с ионитом дауэкс 1×2 и вымывают 0,6 *M* р-ром CH_3COONH_4. Р-р подкисляют HCl, экстрагируют II фенолом, разбавляют экстракт эфиром и II вымывают водой. Водн. р-р II упаривают, остаток растворяют в водн. ацетоне и разбавляют эфиром. Через несколько недель выделяются красные призмы II. При дальнейшем разбавлении маточного р-ра эфиром образуются красные иглы II состава $C_{47}H_{66}O_{16}N_6CoCl$. Подкисленный HNO_3 водн. р-р II содержит Cl′. УФ-спектры поглощения II и I в воде и 0,1 *M* KCN сходны (даны кривые). Различие в области 280 *мμ* вызвано отсутствием нуклеотида 5,6-диметилбензимидазола в II. Аналогичные батохромные сдвиги в спектрах II и I в р-ре KCN указывают на близость строения хромофоров I и II. В ИК-спектре поглощения II (суспензия в парафиновом масле) обнаружены максимумы при 4,67, 4,73 (сл.), 5,77, 5,85, 6,01, 6,15, 6,30, 6,64, 7,74, 8,64, 8,98, 9,15, 9,40, 9,53, 9,85, 10,25, 12,30 μ. Максимум при 4,67 μ обусловлен наличием CN′. ИК-спектр соответствует поликарбоксильной природе II. Ю. Ш.

3995. Строение и синтез анемонина. Аккерман, Янка (Konstitution und Synthese des Anemoninl. Ackermann B., Janka R.), Hoppe-Seyser's Z. physiol. Chem., 1954, 294, № 2—3, 93—97 (нем.)

Анемонин (I), выделенный из актинии *Anemonia sulcata* (см. РЖХимБх, 1955, 16480) и из ракушки *Arca Noae*, был синтезирован следующим образом: гистидин (II) с $NaNO_2$ превращен в β-имидазолилмолочную к-ту (III), которая по Кнопу с $Ba(MnO_4)_2$ (IV) дает имидазолилуксусную к-ту (V). Метилированием V диметилсульфатом (VI) получен I, идентичный природному. Таким образом было окончательно подтверждено, что I является диметилбетаинимидазолилуксусной к-той. Фармакологич. действие I незначительно. 16 *г* хлоргидрата II (в воде) в 30 *мл* воды смешивают с 50 *мл* 2 н. H_2SO_4 и дезаминируют 4,6 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды (проба с нингидрином), удаляют избытком HNO_2 в вакууме, осаждают Cl^- Ag_2CO_3, насыщают H_2S, фильтруют и фильтрат обрабатывают $Ba(OH)_2$ до слабокислой р-ции и наконец упаривают фильтрат в вакууме и экстрагируют III CH_3OH. Р-р III после упаривания смешивают с 40 *мл* воды и 85 *мл* 2 н. H_2SO_4, прибавляют при охлаждении 12 *г* IV в 170 *мл* воды, фильтрат обрабатывают фосфорновольфрамовой к-той в присутствии 5%-ной H_2SO_4, осадок отфильтровывают, промывают 5%-ной H_2SO_4 и разлагают $Ba(OH)_2$, избыток Ba^{2+} удаляют H_2SO_4, упаривают до начала кристаллизации, отфильтровывают и промывают CH_3OH, получают 0,76 *г* V. Р-р V в 25 *мл* воды смешивают с избытком $BaCO_3$ и встряхивают с 5 *мл* VI (до исчезновения диазореакции по Паули), прибавляют избыток HCl-к-ты, упаривают на водяной бане почти досуха и из фильтрата осаждают Ba^{2+} точным кол-вом H_2SO_4, р-р вновь упаривают, прибавляют конц. HCl и осаждают 30%-ным $HAuCl_4$, получают хлораурат I, т. пл. 137—138° (из конц. HCl). Из хлораурата I по Дадли с порошком Ag выделяют хлоргидрат I, т. пл. (безводн.) 180—184°. Основание I, R_f 0,17 (бутанол, диоксан, вода, 4 : 1 : 5), R_f 0,11 (бутанол, CH_3COOH, вода, 4 : 1 : 1). М. Л.

3996. Строение тиолютина и ауреотрицина — антибиотиков, содержащих пирролинодитиоловое ядро. Селмер, Соломонс (The structures of thiolutin and aureothricin, antibiotics containing a unique pyrrolinodithiole nucleus. Celmer Walter D., Solomons I. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2861—2865 (англ.)

Тиолютин (I) (см. Celmer и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 6304) при расщеплении кипячением с 20%-ным NaOH образует CH_3NH_2, NH_3 и CH_3COOH. При гидролизе как I, так и ауреотрицин (II) дают слабое основание — пирротин (III). Восстановление III (Zn + HCl-к-та) переводит 93,1% S в H_2S. При восстановлении I

I R=COCH₃ → I R = $COCH_3$
II R = $COCH_2CH_3$
III R = H
IV R = $COCH_3$
V R = H

получен дестиолютин — 3-ацетамидо-1,5-диметил-2-пирролидон (IV), не имеющий антибиотич. активности. При гидролизе IV образуется DL-3-амино-1,5-диметил-2-пирролидон (V) и далее DL-α-амино-γ-N-метиламиновалериановая к-та (VI). При ацетилировании V дает IV. Осуществлен синтез IV, чем подтверждено строение I и II. УФ-спектр I: $\lambda_{макс}$ 250, 311, 388 *мμ* (ε 6300, 5700, 11000). I количественно возгоняется при 200°/0,1 *мм*. Из 0,02 *г* I и 0,2 *мл* HCl (к-ты) в 1 *мл* диоксана (кипячение 30 мин.) получено 0,012 *г* гидрата хлоргидрата III $C_6H_6ON_2S_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ (VII), т. разл. 200° (из разб. HCl), pK_a 2,9; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 229, 309, 381 *мμ* (ε 5400, 6100, 11000). Свободный III имеет т. пл. 191—195° (разл.), ε-карбометоксикапроамидопирротин $C_{14}H_{18}O_4N_2S_2$ [из 0,5 *г* VII и 3 *г* ε-карбометоксикапроилхлорида в 25 *мл* $CHCl_3$ + 1 *мл* пиридина; после растворения смесь извлекают гексаном, выход 0,5 *г*], т. пл. 163,5—164° (из хлф. + гексан). Из 0,5 *г* VII и 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 50 *мл* воды (10 мин.) получено 0,55 *г* I. Аналогично из VII и пропионового ангидрида получен II, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 248, 312, 388 *мμ* (ε 6100, 3900, 11000). Характерные полосы ИК-спектров (в μ): I — резкие 12,1, 12,5, преобладающая 13,45, частично размытая 13,6; II — резкие 12,2, 12,6, частично размытая 13,45, преобладающая 13,6. Р-р I в водн. р-ре NaHS сохраняет лишь 11% микробиологич. активности I; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 360 *мμ* (ε 1085); подкисление количественно регенерирует I. Из суспензии 50 *г* I и 350 *г* скелетного Ni в 1,9 *л* этанола (кипячение 3 часа в токе H_2) получен IV, выход 70%, т. пл. 132,0—132,8° (из CCl_4). Р-р 2 *г* IV в 20 *мл* горячего диоксана + 5 *мл* конц. HCl кипятили (2 часа), нижний слой упарен, остаток разложен 40%-ным NaOH, V извлечен эфиром, т. кип. 68°/0,2 *мм*, n_D^{26} 1,4835, пикрат т. пл. 195—196°, pK_a 7,4. Р-р 3 *г* IV в 9 *мл* 20%-ной HCl нагревали в запаянной трубке (150—170°, 3 часа), выход дихлоргидрата VI 0,8 *г*, т. пл. 185—187° (разл., из сп. + ацетон). Синтез IV. Этиловый эфир ацетамидометилаллилмалоновой к-ты, $CH_2{=}C(CH_3)CH_2C(NHCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$ (VIII) получен по Албертсону и Арчеру (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 308), т. пл. 95—96° (из воды). 128 *г* VIII в 300 *мл* этанола омылено 650 *мл* 5 н. NaOH (кипячение 30 мин.), выход ацетамидометилаллилмалоновой к-ты (IX) 73 *г*, т. пл. 127—128°; при хранении теряет CO_2 за 7 дней. Нагреванием IX (72,6 *г*) при 155—158° (30 мин.), получена DL-2-ацетамидо-4-метилпентен-4-овая к-та (X) (в оригинале DL-2-ацетамидо-4-пентеновая

к-та), выход 47,1 *г*, т. пл. 158—159° (из хлороформа + гексан, затем из этилацетата). 17,1 *г* X озонированы в 100 *мл* абс. этанола (0°, 2,5 часа); после удаления O_3 воздухом смесь гидрирована с 5 *г* Pd/C (25°, 75 мин., 1,76 *ат* H_2), выход DL-α-ацетамидолевулиновой к-ты (XI) 9 *г*, т. пл. 125,5—126,5° (из этилацетата). При кипячении XI с 20%-ной HCl образуется хлоргидрат DL-β-ацетилаланина. Р-р 8,65 *г* XI в 50 *мл* этанола + 100 *мл* спиртового 10,5 н. CH_3NH_2 (смешаны при 0°) гидрирован в автоклаве с 3 *г* Pd/C (75°, 3 часа, 84 *ат* H_2), выход DL-α-ацетамидо-γ-N-метиламиновалериановой к-ты (XII) 8 *г*, т. пл. 80—100°, вероятно смесь стереоизомеров. При нагревании XII в вакууме образуется IV, выход 50% веса, т. кип. 145°/1,2 *мм*. Приведены кривые УФ-спектра I и ИК-спектров (в KBr) I, II, IV и VII. Все УФ-спектры измерены в метанольных растворах. В. Н.

3997. Пуромицин. Синтетические исследования. VII. Частичные синтезы аминокислотных аналогов. Бейкер, Джозеф, Вильямс (Puromycin. Synthetic studies. VII. Partial synthesis of aminoacid analogs. Baker B. R., Joseph Joseph P., Williams James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 1—7 (англ.)

Как сообщалось ранее (см. предварительное сообщение, РЖХим, 1956, 974), пуромицин (I) с C_6H_5NCS (II) дает N-фенилтиокарбаминовое производное (III), которое при кипячении с $NaOCH_3$ или NaOH с CH_3OH образует 6-диметиламино-9-(3′-амино-3-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (IV). Непосредственно при кипячении с $NaOCH_3$ (20 час.) I также превращается в IV. Ацилирование IV $(CH_3CO)_2O$ (V) в воде дает N-ацетильное производное (VIа), а в пиридине (VII) — триацетильное производное (VIб). При деацетилировании $NaOCH_3$ VIб переходит в VIа, дальнейший гидролиз которого 0,5 н. $Ba(OH)_2$ приводит к IV. IV с хлорангидридом N-фталил-(VIII) или смешанным ангидридом карбэтокси- и N-карбобензокси-*п*-метокси-7-фенилаланина (IX) образует соответственно N-фталил-I (Xа) и N-карбобензокси-I (Xб). Xа был также получен при сплавлении I с фталевым ангидридом (XI). Xа с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и последующим расщеплением 20%-ной CH_3COOH (XII) дает I. Гидрогенолиз Xб Pd/C в XII приводит также к I. Подобная р-ция IV в $HCON(CH_3)_2$ (XIII) с $(C_2H_5)_3N$ (XIV) и фталилглицил-(XV) или N-карбобензоксиглицилхлоридом (XVI) дает соответственно N-фталилглицил-IV (XVIIа) и N-карбобензоксиглицил-IV (XVIIб). Гидрогенолиз XVIIб Pd/C в $CH_3OCH_2CH_2OH$ (XVIII) дает глицил-IV (XIX), который получен также из XVIIа, как описано для Xа. Защитная карбобензоксигруппа наиболее удобна и в дальнейшем употреблялась во всех случаях. Смешанные ангидриды дают более низкие выходы. Аналогично получены следующие карбобензокси-, а после гидрогенолиза аминоацильные производные IV (аналоги I) (последовательно указаны значения выход в %, $[\alpha]_D^{24}$ (в VII 2—3%), т. пл. °С (из сп.), в скобках для карбобензоксипроизводных): L-фенилаланил-, (71), 72, (—28), —49, (213—214), 176—178 (из хлф.-гептана); L-тирозил-, (62), 90, (—20), —54, (199—201), 203—205; L-триптофил-, (63), 83, (—7,2), —49, (233—234), 219—221 (разл.); L-лейцил-, (59), 58, (—34), —8,4, (213—215), 173—175; *п*-метокси-L-фенилаланилглицил-(IVа), (56), 74, (—10), —34, (160—161) (из хлф.), 170—172; L-лизил-(IVб), (54), 82, (—27), —15, (213—215), стеклование; β-аланил-(69), 95, (—16), —10,7, (197—199), 110—115 (из влажного этилацетата (XX) (как полугидрат); глицил-*п*-метокси-L-фенилаланил-, (IVв) (50), 88, (—23), —26, (193—195) (из CH_3OH), 186—188 (разл.); *бис*-*п*-метокси-L-фенилаланил-, (IVг) (56), 81, (—23), —37, (193—196 сесквигидрат), 157—159 (из CH_3OH как сесквигидрат, т. пл. 113—115). IVа и IVб получены через азиды. Для IVа азидный метод наиболее удобный. IVв и IVг получены ацилированием I с помощью IX и XVI. О бактериальном спектре полученных соединений см. ссылку выше. L-тирозин (XXI с V и при последующем метилировании $(CH_3O)_2SO_2$ дает N-ацил-*п*-метокси-L-фенилаланин XXII), который при омылении 6 н. HCl образует хлоргидрат *п*-метокси-L-фенилаланина (XXIII). Получены метиловые эфиры XXII и XXIII. N-фталил-*п*-метокси-L-фенилаланин (XXIV) с $SOCl_2$ дает VIII, который образует анилид (XXV). N-карбобензокси-*п*-метокси-L-фенилаланин (XXVI) получен из XXIII и карбобензоксихлорида (XXVII). Этиловый эфир N-карбобензокси-*п*-метокси-L-фенилаланилглицина (XXVIII) получен из XXVI с C_2H_5OCOCl и $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (XXIX), который при омылении NaOH дает к-ту (XXX), а с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ гидразид (XXXI). С HNO_2 XXXI превращен в азид (XXXII). N-карбобензокси-L-лейцин (XXXIII) и XXX с PCl_5 в эфире при 0° дают соответствующие хлорангидриды (XXXIIIа) и (XXXа). 200 *г* дихлоргидрата I, 100 *мл* спирта и 9,4 *мл* изопропиламина (XXXIV) нагревают до растворения, оставляют на 1 час при 0°, отфильтровывают и промывают водой, получают I, выход 77%, т. пл. 172—173°. 50 *г* дихлоргидрата I, 500 *мл* абс. спирта, 26 *мл* XIV и 12 *мл* II кипятят 1 час, выливают в 4 *мл* льда с водой, отфильтровывают и сушат, получают III, выход 87%, т. пл. 174—175° (из XX), $[\alpha]_D^{25}$ —46° (2% в ацетоне). К 5,9 *г* $NaOCH_3$ в 390 *мл* CH_3OH при перемешивании прибавляют 57 *г* неочищ. III, нагревают до растворения, кипятят 1 час, фильтрат охлаждают 2 часа в бане со льдом, отфильтровывают, промывают охлажд. CH_3OH, получают IV, выход 66% на дихлоргидрат I, т. пл. 215—216° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —24,6° (3% в воде), $\lambda_{макс}^{pH1}$ 269 *мμ* (ε 18 600); $\lambda_{макс}^{вода}$ 276 *мμ* (18 900); $\lambda_{макс}^{pH14}$ 275 *мμ* (17 000). 5 *мл* 1 н. NaOH в CH_3OH и 500 *мг* I кипятят 20 час., охлаждают в бане со льдом, отфильтровывают и промывают спиртом, получают IV, выход 60%. 100 *мг* VIа, 5 *мл* 0,5 н. $Ba(OH)_2$ нагревают 1 час на водяной бане, прибавляют 5 *мл* воды и сухой CO_2. Фильтрат упаривают досуха в вакууме, растворяют в 3 *мл* воды, фильтрат вновь упаривают, растирают с 3 *мл* XX и получают IV, выход 80%. 3,0 *г* IV, 17 *мл* VII, 9 *мл* V оставляют в закрытой колбе на 21 час, выливают в 150 *мл* ледяной воды, экстрагируют $CHCl_3$, экстракты упаривают в вакууме досуха и остаток растирают с 25 *мл* эфира, получают VIб, выход 93%, т. пл. 189—191° (из XX), $[\alpha]_D^{25}$ +24° (1,7% в хлф.). К 500 *мг* IV в 2,5 *мл* воды прибавляют 0,24 *мл* V, встряхивают 2 мин., упаривают в вакууме досуха, растирают с горячим XX. После охлаждения получают VIа, выход 85%, т. пл. 190—191° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —7,4° (4,3% в VII).

45 *г* XXI, 500 *мл* воды и несколько капель 60% Aerosol OT нагревают до 90°, прибавляют по каплям (15 мин.), 190 *мл* V, перемешивают 10 мин. и упаривают в вакууме досуха, растворяют в теплом р-ре 30 *г* NaOH в 140 *мл* воды, прибавляют по каплям 41 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$ (15 мин.), прибавляют 41 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, нагревают 20 мин. на водяной бане, охлаждают, подкисляют и экстрагируют $CHCl_3$, оставляют на несколько часов при 0°, отфильтровывают и промывают $CHCl_3$, получают XXII, выход 50%, т. пл. 144—145°. 14 *г* XXII в 70 *мл* 6 н. HCl кипятят 2 часа, охлаждают и отфильтровывают, получают XXIII, выход 79%, т. пл. 230—232° (разл.). К 2,0 *г* XXII в 20 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям при энергичном перемешивании 1 *мл* CH_3COCl, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме досуха и растирают с водн. $NaHCO_3$, получают метиловый эфир XXII, выход 86%, т. пл. 104—106° (из

толуола). К 1,00 *г* **XXIII** в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *мл* CH_3COCl, как указано выше. После упаривания в вакууме получают метиловый эфир **XXIII**, выход 95%, т. пл. 180—182° (разл., из CH_3OH-хлф.); сушат 5 час. в высоком вакууме при 80°; идентичен выделенному из **I**. 250 *мг* **XXIV**, 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, упаривают в вакууме досуха (в бане 50°); к некристаллич. остатку **VIII** прибавляют 0,29 *мл* анилина в 5 *мл* ацетона, а затем 5 *мл* воды, получают **XXV**, выход 81%, т. пл. 180—181° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}_D$ —107° (1,5% в хлф.). Р-р **VIII** в 5 *мл* ацетона, приготовленный, как описано выше, прибавляют по каплям при 0° к р-ру 250 *мг* **IV** и 250 *мг* Na_2CO_3 в 5 *мл* ледяной воды, через 30 мин. при 0° разбавляют 20 *мл* воды и отфильтровывают, получают **Xa**, выход 80%, т. пл. 230—231° (из **XVIII**), $[\alpha]^{24}_D$ —140° (0,8% в **VII**). 1 *г* **I**, 0,35 *г* **XI** и 5 *мл* $(C_2H_5OCH_2CH_2)_2O$ нагревают 7 мин. в бане при 160—165°, охлаждают до 0°, отфильтровывают и промывают спиртом, получают **Xa**, выход 60%. К 10 *г* **XXIII** в 45 *мл* 10%-ного NaOH и 19 *мл* воды прибавляют 15 мин. при 5—8° 17 *мл* 70%-ного **XXVII**, перемешивают 1 час, подкисляют и экстрагируют $CHCl_3$. Из $CHCl_3$ экстрагируют водн. $NaHCO_3$, вновь подкисляют, экстрагируют $CHCl_3$, сушат $MgSO_4$ и упаривают в вакууме досуха, получают **XXVI**, выход 87%, т. пл. 104—109°. К 2,0 *г* дихлоргидрата **I**, 1,5 *г* Na_2CO_3, 5 *мл* воды и 5 *мл* ацетона прибавляют по каплям 0,95 *мл* 70%-ного **XVII**. Через 30 мин. отфильтровывают, промывают 50%-ным ацетоном, водой, получают **Xб**, выход 50%, т. пл. 208—210° (из сп.). Р-р 300 *мг* **XXVI** в 2 *мл* **XIII**, 0,13 *мл* **XIV** охлаждают и прибавляют 0,09 *мл* C_2H_5OCOCl. 190 *мг* **IV** в 3 *мл* **XIII** и 0,19 *мл* **XIV** нагревают до растворения, быстро охлаждают до 0° и смешивают, оставляют до 20 час. при 3°, упаривают в вакууме до 1/3 объема, разбавляют водой и отфильтровывают, получают **Xб** с т. пл. 208—210°, выход 64%. 230 *мг* **Xa**, 0,022 *мл* 100%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 1,2 *мл* **XVIII** нагревают на водяной бане 7 мин., упаривают в вакууме досуха, остаток нагревают 10 мин. с 1,15 *мл* **XVIII** и 0,23 *мл* **XII**, упаривают в вакууме досуха, растирают с 5 *мл* воды, фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют в 2 *мл* спирта, нейтрализуют 0,12 *мл* **XIV**, оставляют на 18 час. при 3° и отфильтровывают, получают **I**, выход 48%. 500 *мг* **Xб** в 50 *мл* **XII** и 250 *мг* 50%-ного Pd/C 5 мин. встряхивают с H_2 при атмосферном давлении, фильтруют через целит, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 3 *мл* теплого спирта, нейтрализуют 0,2 *мл* **XXXIV**, оставляют на несколько часов при 0° и отфильтровывают, получают **I**, выход 68%. К быстроохлажденному до 15—20° р-ру 300 *мг* **IV**, 0,22 *мл* **XIV** в 5 *мл* **XIII** прибавляют 0,25 *г* **XV**, через 2 мин. выливают в 50 *мл* льда с водой и отфильтровывают, получают **XVIIa**, выход 76%, т. пл. 282—284° (разл., из **XVIII**), $[\alpha]^{24}_D$ +43° (1% в 9 : 1 **VII** : вода). К быстроохлажденному до 20° р-ру 500 *мг* **IV**, 0,99 *мл* **XIV** в 20 *мл* **XIII** прибавляют 450 *мг* свежеприготовленного **XVI** в 2 *мл* **XIII**, через 10 мин. разбавляют 150 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 12 час. и отфильтровывают, получают **XVIIб**, выход 63%, т. пл. 170—172° (из абс. сп.), $[\alpha]^{24}_D$ —7,5° (2—3% в **VII**). 4,0 *г* **XVII** в 30 *мл* **XVIII** на водяной бане перемешивают 20 мин. с 0,3 *г* угля (норит), к фильтрату прибавляют 0,8 *г* 10%-ного Pd/C и восстанавливают H_2 при 60—70° до прекращения выделения CO_2 (1,5 часа), фильтруют через целит и упаривают в вакууме досуха, получают **XIX**, выход 93%, т. пл. 209—211° (разл., из абс. сп.), $[\alpha]^{23}_D$ —8,4° (3% в воде). К 1,0 *г* **XXXIII** в 10 *мл* эфира при 0° прибавляют 0,87 *г* PCl_5, через 2 часа эфир упаривают в вакууме при 0° (в бане), прибавляют 25 *мл* охлажд. петр. эфира (20—40°), вновь упаривают и промывают декантацией, получают **XXXIIIa** в виде масла. К 3,6 *г* **XXVI** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 1,5 *мл* **XIV** при 5° прибавляют 1,1 *мл* C_2H_5OCOCl, через 15 мин. приливают 1,54 *г* хлоргидрата **XXIX** в 10 *мл* **XIII** и 1,5 *мл* **XIV**, еще через 15 мин. разбавляют 50 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$ и $CHCl_3$ упаривают в вакууме досуха, получают **XXVIII**, выход 73%, т. пл. 132—134° (из абс. сп.), $[\alpha]^{24}_D$ 0,0° (2% в хлф.). К 200 *мг* **XXVIII** в 6 *мл* спирта прибавляют 0,24 *мл* 20%-ной водн. NaOH, через 15 мин. подкисляют **XII**, упаривают в вакууме, разбавляют водой и отфильтровывают, получают **XXX**, выход 73°, т. пл. 157—159° (из хлф.), $[\alpha]^{24}_D$ —17° (1,5% в **VII**). 1,6 *г* **XXX**, 15 *мл* эфира и 1,0 *г* PCl_5 перемешивают 1 час при охлаждении, получают **XXXa**, выход 95%, т. пл. 88—92° (разл.). 5,5 *г* **XXVIII**, 2,1 *мл* 100%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 15 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, упаривают в вакууме досуха и растирают с гептаном, получают **XXXI**, выход 91%, т. пл. 158—160° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{24}_D$ —10,9° (2% в **VII**). 1,18 *г* **XXXI**, 11,8 *мл* воды, 2,4 *мл* **XII**, 5 *мл* $CHCl_3$ и 2,4 *мл* 5 н. HCl охлаждают до 5° и прибавляют по каплям при перемешивании 0,24 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды (10 мин.). Перемешивают после растворения еще 15 мин. при 0°, $CHCl_3$ отделяют, промывают ледяной водой до pH 4, сушат $MgSO_4$ и получают р-р **XXXII** в $CHCl_3$, который прибавляют к 0,87 *г* **IV** в 20 *мл* **XIII**, и оставляют на 18 час. при ~20°, выливают в 150 *мл* H_2O, перемешивают 90 мин., отфильтровывают и промывают, получают **XX**, получают **IVa**. К 5,8 *г* дихлоргидрата **I** в 25 *мл* **XIII** и 7,2 *мл* **XIV** прибавляют р-р **XVI** (полученный из 2,68 *г* к-ты) в 5 *мл* **XIII**, оставляют на 18 час. при ~20°, выливают в 150 *мл* воды и экстрагируют $CHCl_3$, промывают 0,1 н. HCl, затем $NaHCO_3$ упаривают в вакууме досуха, получают **IV в**. К р-ру **IX** из 5,04 *г* **XXVI**, 2,2 *мл* **XIV** и 1,52 *мл* C_2H_5OCOCl в 25 *мл* **XIII** (см. приготовление **Xв**) прибавляют 7,0 *г* дихлоргидрата **I** в 35 *мл* **XIII** и 5,4 *мл* **XIV**, оставляют на 18 час. при ~20°, выливают в 250 *мл* воды и через 1 час отфильтровывают, получают **IVг**. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 49058. М. Л.

3998. Пуромицин. Синтетические исследования. VIII. Синтез производных 3-амино-3-дезокси-D-рибозофуранозида. Второй синтез 3-амино-3-дезокси-D-рибозы. Бейкер, Шоб, Вильямс (Puromycin. Synthetic studies. VIII. Synthesis of 3-amino-3-deoxy-D-ribofiranoside derivatives. A second synthesis of 3-amino-3-deoxy-D-ribose. Baker B. R., Schaub Robert E., Williams James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 7—12 (англ.)

Описано приготовление 3-амино-3-дезокси-D-рибозы (**I**), промежуточного продукта для синтеза пуромицина. D-Ксилоза (**II**) с CH_3OH в присутствии HCl дает смесь α- и β-метил-D-ксилофуранозидов (**III**), которая с ацетоном в присутствии $CuSO_4$ и H_2SO_4 образует легко разделимую смесь метил 3,5-O-изопропилиден-D-ксилофуранозидов (**IV**) (**IVa** — α-аномер; **IVб** — β-аномер). При этом уточнены условия, данные ранее (Percival, Zobrist, J. Chem. Soc., 1952, 4306). **IVa** с CH_3SO_2Cl (**V**) в пиридине (**VI**) дает метил-2-O-мезил-3,5-O-изопропилиден-α-D-ксилофуранозид (**VIIa**), который гидролизуется разб. CH_3COOH (**VIII**) в 2-метил-α-D-ксилофуранозид (**IXa**). Последний без выделения с $NaOCH_3$ при 0° превращается в метил-2,3-ангидро-α-D-ликсофуранозид (**Xa**). При действии NH_4OH на **Xa** получен метил-3-амино-3-дезокси-α-D-арабинофуранозид (**XIa**), который с ацетоном образует кристаллич. N-изопропилиденовое производное (**XIIa**): связь C=N в **XIIa** подтверждена поглощением в ИК-спектре (6,0 μ). Гидролиз **XIIa** приводит к хлоргидрату 3-амино-3-дезокси-D-арабинозы (**XIII**),

которая дает отрицательную р-цию с нингидрином. При ацилировании **XIIa** $(CH_3CO)_2O$ (**XIV**) в воде получен метил-3-ацетамидо-3-дезокси-α-D-арабинофуранозид (**XVa**), который с **V** дает метил 2,5-ди-O-мезил-3-ацетамидо-3-дезокси-α-D-арабинофуранозид (**XVIa**), а с C_6H_5COCl (**XVII**) —метил-3-ацетамидо-3-дезокси-5-O-бензоил-α-D-арабинофуранозид (**XVIIIa**). При действии **V** на **XVIIIa** получен метил-2-O-мезил-5-O-бензоил-3-ацетамидо-3-дезокси-α-D-арабинофуранозид (**XIXa**). В $CH_3OCH_2CH_2OH$ (**XX**) и CH_3COONa **XVIa** при вальденовском обращении через оксазолин и замену мезильных остатков ацильными при последующем ацилировании **XIV** и **VI** дает метил-2,5-ди-O-ацетил-3-ацетамидо-3-дезокси-α-D-рибофуранозид (**XXIa**), гидролиз которого 1%-ной HCl дает хлоргидрат **I**. Аналогичные превращения проведены с β-аномером. 11 *г* **II** и 250 *мл* CH_3OH, содержащего 0,5% HCl, перемешивают 5 час., прибавляют 6 *г* Ag_2CO_3, перемешивают 5 час., фильтруют через целит, упаривают в вакууме до сиропа (т-ра бани 40°), получают неочищ. **III**, прибавляют 125 *мл* ацетона, 0,25 *мл* 1 н. H_2SO_4, 25 *г* безводн. $CuSO_4$ и встряхивают 17 час., фильтрат нейтрализуют 0,2 *мл* конц. NH_4OH, упаривают в вакууме досуха (т-ра бани 70°), растворяют в 12 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$ и $CHCl_3$ упаривают в вакууме. α-Аномер **IVa** отгоняют на полумикроколонке, выход 33%, т. кип. 85—88°/0,1 *мм*, $[\alpha]_D^{24}$ +17,6° (2% в воде). β-Аномер **IVб** отгоняют без колонки, выход 21%, т. кип. 108—110°/0,1 *мм*, $[\alpha]_D^{24}$ —64,2° (2% в воде), ИК-спектр 2,90 и 7,25 μ. Если проводить ацетонирование в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в течение 60 час., выходы равны 41% α- и 31% β-аномера. К 14,6 *г* **IVa** в 40 *мл* **VI** прибавляют при 20—25° 8,7 *мл* **V** и оставляют на 13—20 час., выливают в 200 *мл* воды со льдом и экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 50 *мл* толуола и вновь упаривают, получают **VIIa**, выход 92%, $[\alpha]_D^{24}$ +65,7% (1,3% в CH_3OH), ИК-спектр 7,28 и 8,48 μ. Из 8,0 *г* **IVб**, как описано для **VIIa**, получают **VIIб**, выход 100%, $[\alpha]_D^{24}$ —34,5° (1,4% в CH_3OH). 13,0 *г* **VIIa** в 26 *мл* **VIII** и 11 *мл* воды нагревают 2 часа при 50° в бане, упаривают в вакууме досуха, прибавляют 30 *мл* толуола и абс. спирта до получения одного слоя, вновь упаривают. Операцию повторяют до полного удаления **VIII**. Остаток **IXa** растворяют в 21 *мл* CH_3OH, прибавляют при 0° 2,9 *г* $NaOCH_3$ в 29 *мл* CH_3OH, оставляют при 0° на 3 дня, прибавляют 3 *г* целита, фильтраты подкисляют 2 *мл* **VIII**, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 6,5 *мл* воды и экстрагируют $CHCl_3$; сушат $MgSO_4$ и упаривают в вакууме; перегоняют, получают **Xa**, выход 76%, . кип. 98—100%/0,1 *мм*, т. пл. 80—82° (из бзл.), $[\alpha]_D^{26}$ +67° (2% в воде); **Xб**, выход 71%, т. кип. 98—100°/0,1 *мм*, т. пл. 74—75° (из эф., гигроскопичен), $[\alpha]_D^{25}$ —102° (2% в воде). 2,9 *г* **Xa** в 15 *мл* конц. NH_4OH нагревают в бомбе 22 часа при 100°, встряхивают с углем, фильтруют через целит, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 20 *мл* абс. спирта и вновь упаривают, прибавляют 30 *мл* горячего ацетона, охлаждают до 0° и отфильтровывают, получают **XIIa**, выход 52%, т. пл. 157—159° (из ацетона), $[\alpha]_D^{26}$ +98,5° (2% в воде), ИК-спектр 7,25, 6,02 и 2,93 μ; **XIIб** т. пл. 155—157° (из ацетона), $[\alpha]_D^{25}$ —96,0° (2% в воде). 300 *мг* **XIIa** в 6 *мл* 1%-ной и 0,16 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, упаривают в вакууме досуха (при 40° в бане) и растирают с 2 *мл* **VIII**, получают **XIII**, выход 64%, т. пл. 159° (разл., из 0,5 *мл* воды + 5,5 *мл* **VIII**), $[\alpha]_D^{24}$ —112° (2% в воде). К 25 *г* **XIIa** в 125 *мл* воды прибавляют при перемешивании 18 *мл* **XIV** и через 7 мин. упаривают в вакууме досуха, получают **XVa**, выход 90%, т. пл. 115—116° (из этилацетата-абс. сп.), $[\alpha]_D^{24}$ +102° (2% в воде); **XVб**, выход 98%, т. пл. 155° (из этилацетата-абс. сп.), $[\alpha]_D^{24}$ —119° (1,7% в воде). К 3,0 *г* **XVa** в 15 *мл* **VI** и 15 *мл* дихлорэтана при 3° прибавляют 1,86 *мл* **XVII**; через 19 час. при 3° смесь промывают водой (120 *мл*). Промывные воды экстрагируют дихлорэтаном. Объединенные экстракты сушат $MgSO_4$, упаривают в вакууме досуха, дважды растворяют в толуоле, вновь упаривают, прибавляют 10 *мл* влажного этилацетата и 10 *мл* гептана, получают **XVIIIa**, выход 58%, т. пл. 107—108° (из этилацетата-гептана), $[\alpha]_D^{25}$ +86° (3% в $CHCl_3$). К 2,6 *г* **XVIIIa** в 26 *мл* **VI** прибавляют при охлаждении 1,3 *мл* **V**, через 43 часа разбавляют 3 объемами воды и экстрагируют $CHCl_3$, промывают $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме досуха, получают **XIXa**, выход 92%. К 15 *г* **XVa** в 254 *мл* **VI** прибавляют при 10—20° 15 *мл* **V**, через 48 час. прибавляют воды до растворения хлоргидрата **VI**, упаривают в вакууме до 1/3 объема при 50° в бане, разбавляют 200 *мл* воды, оставляют на 2 часа при 0° и отфильтровывают, получают **XVIa**, выход 84%, т. пл. 125—126° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{28}$ +104° (2% в **VI**); **XVIб**, выход 84%, т. пл. 169—170° (из сп.), $[\alpha]_D^{24}$ —88° (2% в **VI**). 3,0 *г* **XVIa**, 3,4 *г* безводн. CH_3COONa и 36 *мл* **XX**, содержащего 5% воды, кипятят 21 час, охлаждают, фильтрат упаривают в вакууме досуха, прибавляют 30 *мл* **VI** и 30 *мл* **XIV**, нагревают 1 час на водяной бане, разбавляют 150 *мл* ледяной воды и экстрагируют $CHCl_3$; сушат $MgSO_4$, обесцвечивают углем и упаривают в вакууме досуха. Для удаления **VI** растворяют дважды в 20 *мл* толуола и упаривают в вакууме получают **XXIa**, выход 98%, т. пл. 90—91° (из бзл.-гептана; 1 : 1), $[\alpha]_D^{23}$ +135° (2% в хлф.); **XXIб**, выход 94%, т. пл. 98—99° (из бзл.-гептана), $[\alpha]_D^{24}$ +34,6° (2% в хлф.). 330 *мг* **XXIa** в 7 *мл* 1%-ной и 0,1 *мл* конц. HCl гидролизуют, как описано для **XIII**, получают хлоргидрат **I**, выход 57%, т. пл. 159° (разл., из 0,2 *мл* воды + 0,3 *мл* конц. HCl). **XXIб** дает идентичный хлоргидрат I Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 975. М. Л.

3999. Пуромицин. Синтетические исследования. IX. Полный синтез. Бейкер, Шоб, Джозеф, Вильямс (Puromycin. Synthetic studies. IX. Total Synthesis. Baker B. R., Schaub Robert E., Joseph Joseph P., Williams James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 12—15 (англ.)

Метил-2,5-ди-O-ацетил-3-ацетамидо-3-дезокси-β-D-рибофуранозид (**Iб**) (см. реф. 3998) с $NaOCH_3$ деацетилируется, а затем с C_6H_5COCl (**II**) в пиридине (**III**) дает метил-2,5-ди-O-бензоил-3-ацетамидо-3-дезокси-β-D-рибофуранозид (**IVб**), который при расщеплении конц. HCl в CH_3COOH (**V**) (3 : 10) превращается в 2,5-ди-O-бензоил-3-ацетамидо-3-дезокси-D-рибозу (**VIб**). (**Ia** — α-аномер, **Iб** — β-аномер). Аналогичные превращения проведены с **Ia**. При расщеплении **IVa** лучшие выходы (**VIa**) достигнуты с 30%-ной HBr в **V**. 6-диметиламино-9-(3′-ацетамидо-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (**VII**), выделенный из природного пуромицина (**VIII**) с **II** дает 2′,5′-ди-O-бензоильное производное **VII** (**IX**), которое при гидролизе 2 н. HCl в дихлорэтане (**X**) также дает **VI**, что является дополнительным доказательством конфигурации **VI**. При ацилировании **VI** $(CH_3CO)_2O$ (**XI**) в **III** образуется смесь 1-O-ацетил-2,5-ди-O-бензоил-3-ацетамидо-3-дезокси-α (и β)-D-рибофуранозидов (**XII**), из которых, вероятно, β-форма кри-

сталлич. XII с $TiCl_4$ образует комплексное соединение, которое с хлормеркурпроизводным 2-метилмеркапто-6-диметиламинопурина (XIII) дает нуклеозид (XIV), десульфирование которого со скелетным Ni приводит к IX. После удаления O-бензоильных групп с $NaOCH_3$ получен VII, что завершает полный синтез VIII, так как ранее уже было осуществлено превращение VII в VIII (см. сообщение VII, реф. 3997). К 5,1 *г* Iб в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 1,8 *мл* 1 н. $NaOCH_3$ в CH_3OH, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме досуха, растворяют в 50 *мл* III, прибавляют по каплям при 5—7° 5,1 *мл* II, оставляют на 68 час. при 3°, разбавляют 200 *мл* воды и экстрагируют $CHCl_3$, промывают $NaHCO_3$, сушат $MgSO_4$, обесцвечивают углем и упаривают в вакууме досуха. Получают IVб, выход 64%, т. пл. 139—141° (из бзл.-гептана до помутнения), $[\alpha]_D^{25}$ + 83° (1,5% в хлф.). К 11,2 *г* VII в 100 *мл* III прибавляют при 7—9° 9,6 *г* II, оставляют на 17 час. при ≃ 20°, выливают в 400 *мл* воды со льдом, экстрагируют CH_2Cl_2 и упаривают в вакууме досуха, получают IX, выход 101%. Получение VI. а) К 50 *г* IVб в 50 *мл* V прибавляют 15 *мл* конц. HCl, перемешивают 25 мин. при 50°, разбавляют 175 *мл* воды со льдом, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме досуха, получают VIб, выход 52%, т. пл. 153—154° (из этилацетата-гептана), $[\alpha]_D^{24}$ + 108° (2% в III); б) к 46,6 *г* IVа в 93 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 233 *мл* 30%-ной HBr в V, через 2 часа разбавляют 116 *мл* CH_2Cl_2, промывают ледяной водой, затем $NaHCO_3$, обрабатывают последовательно 460 *мл* ацетона, 4,6 *мл* воды и 46 *г* Ag_2CO_3, перемешивают 30 мин., фильтруют через целит и упаривают в вакууме досуха, получают VIа, выход 58%, т. пл. 142—150° (из этилацетата-гептана); в) к 6,0 *г* IX в 60 *мл* X и 60 *мл* 2 н. HCl, кипятят 4 часа, водн. слой экстрагируют и выделяют VI, как описано в (а), выход 41%, 2,5 *г* VI в 5 *мл* III и 5 *мл* XI нагревают 1 час на водяной бане, разбавляют 25 *мл* ледяной воды, экстрагируют $CHCl_3$ и упаривают в вакууме досуха, получают XII (смесь α- и β), выход 98%; после перекристаллизации из 8 *мл* этилацетата + 8 *мл* гептана получают XII (один аномер), т. пл. 152—154°, 54%, $[\alpha]_D^{24}$ + 63° (*с* 1,5; III). После упаривания фильтрата от кристаллизации получают смолу (40%), $[\alpha]_D^{24}$ + 85° (*с* 2; III). К 990 *мг* XII (смесь) в 8,5 *мл* X прибавляют 0,30 *мл* $TiCl_4$ в 4,4 *мл* X, кипятят 1 час, прибавляют при перемешивании к смеси 1,25 *г* XIII, 1,35 *г* целита и 90 *мл* X, которую сушили предварительной отгонкой 20 *мл* X, кипятят 18 час., прибавляют 45 *мл* воды, перемешивают 15 мин., отфильтровывают, промывают горячим $CHCl_3$, органич. слой упаривают в вакууме, растворяют в 25 *мл* $CHCl_3$, промывают 25 *мл* 30%-ного KJ, водой, сушат $MgSO_4$, обесцвечивают углем и упаривают в вакууме досуха, получают XIV, выход 100%, стекловидное в-во с $\lambda_{макс}$ 282,5 *мμ* (ε 17 000) в $CH_3OCH_2CH_2OH$ (XV). 1,28 *г* XIV в 75 *мл* XV с двумя ложками скелетного Ni нагревают 40 мин. на водяной бане, фильтруют через целит, промывают XV и упаривают в вакууме досуха. Получают IX, выход 60%, стекловидное в-во с $\lambda_{макс}$ 275 *мμ* (ε 16 900) в XV. 690 *мг* IX в 15 *мл* абс. CH_3OH и 0,14 *мл* 1 н. $NaOCH_3$ в CH_3OH кипятят 30 мин., упаривают в вакууме досуха, получают VII, выход 30%, т. пл. 187—188° (из сп. с углем). М. Л.

4000. Пуромицин. Синтетические исследования. X. Новый вид размыкания пуриновой кольцевой системы. Бейкер, Джозеф (Puromycin. Synthetic studies. X. A novel breakdown of the purine ring system. Baker B. R., Joseph Joseph P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 15—18 (англ.)

6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (I) имеет высокую активность против перевивной аденокарциномы молочных желез мышей. В связи с этим было интересно приготовить некоторые функциональные аналоги I. Р-ция I с $C_6H_5CH_2OCOCl$ (II) и $(C_2H_5)_3N$ в $HCON(CH_3)_2$ (III) дает 3′-карбобензоксипроизводное (IV), которое с каталитич. кол-вом $NaOCH_3$ образует 6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин 2′,3′-карбонат (V). 5′-гидроксильная группа V в пиридине (VI) с CH_3SO_2Cl (VII) легко мезилируется. Полученное соединение (VIII), нерастворимое в воде и легко растворимое в $CHCl_3$, при кипячении в $CHCl_3$ переходит в растворимую в воде и нерастворимую в $CHCl_3$ циклич. четвертичную соль — 3,5′-цикло-6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин 2′,3′-карбонат метансульфонат (IX). Последняя неустойчива к щелочам и с 0,1 н. $Ba(OH)_2$ при расщеплении 1,2-связи пурина дает новую соль — 5′,N[4]-цикло-3-(2′,3′-карбонил-3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-4-формамидоимидазол-5-(N,N-диметил)-карбоксамидин метансульфонат (X). Продолжительное действие 0,1 н. NaOH на IX приводит к 5′,N[4]-цикло-3-(2′,3′-карбонил-3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-4-аминоимидазол-5-карбоксамиду (XI), что подтверждает структуру X. При взаимодействии IV с VII получают 5′-мезильное производное (XII), которое при нагревании в $CHCl_3$ также переходит в циклич. четвертичную соль (XIII). При действии на XIII HBr получают с отщеплением карбобензоксигруппы бромгидрат 3,5′-цикло-6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин бромида (XIV). Биологич. активностью против *Trypanosoma equiperdum* XIV не обладал. Для полученных соединений даны ИК-и УФ-спектры. К 1,00 *г* I и 1,0 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 50 *мл* III при 5° прибавляют 0,65 *мл* 93%-ного II, перемешивают 15 мин., выливают в 250 *мл* воды, получают IV, выход 78%, т. пл. 192—194° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{24}$ — 19,6° (2% в VI), $\lambda_{макс}$ 5,87, 6,30 μ (CONH); 2,98, 3,10, 3,19 μ (—OH и —NH); 6,18 μ (C = N). 3,5 *г* IV, 0,53 мл метанольного 1 н. $NaOCH_3$ в 20 *мл* III нагревают 2 часа на водяной бане, упаривают в вакууме досуха и растирают с 5 *мл* абс. спирта, получают V, выход 88%, т. пл. 245—246° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{24}$ — 92° (2% в VI), $\lambda_{макс}$ 5,62 μ (—CONH), 3,07, 3,15 μ (—OH и —NH), 6,23 μ (C = N), 8,48 μ (сульфонат). К 1,00 *г* V в 6 *мл* VI при охлаждении прибавляют 0,36 *мл* VII, оставляют при 5° на 18 час., выливают в 30 *мл* воды со льдом, экстрагируют $CHCl_3$ и упаривают $CHCl_3$ в вакууме досуха (50° в бане), получают VIII, выход 80%. VIII растворяют в 25 *мл* $CHCl_3$ и кипятят 2 часа, получают IX, выход 91%, т. пл. 281—283° (разл. из абс. сп.), $[\alpha]_D^{26}$ — 18,2° (2% в воде), $\lambda_{макс}$ 5,63 μ (C = O), 6,09, 6,18 μ (C = N), 8,43 μ (сульфонат); $\lambda_{макс}$ (H_2O; pH 1; pH 14) 288; 288; 230 *мμ* (ε 17 500, 17 500, 11 900). 500 *мг* IX в 25 *мл*

I IX X, XI

X R = CHO, R′ = HN = CN$(CH_3)_2$·HO_3S·CH_3
XI R = H, R′ = $CONH_2$

0,1 н. $Ba(OH)_2$ оставляют на 5 мин. при $\sim 20°$, нейтрализуют твердой CO_2, фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют в 5 *мл* воды, фильтруют и вновь упаривают, добавляют 5 *мл* горячего абс. спирта, получают 40% неизмененного **IX**, конечный фильтрат упаривают в вакууме досуха, получают **X**, выход 30%, т. пл. 243—244° (разл.; из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 5,67 μ (CO в цикле), 5,95 μ (C = O, формил), 6,19 μ (C = N), 2,88, 3,05, 3,25 μ (NH), 8,50 μ (сульфонат); 9,53 μ (C—O—C); $\lambda_{макс}$ H_2O, pH 1, pH 14 288, 278, 235 *mμ* (ε 10 900, 10 250, 14 300). 200 *мг* **IX** в 10 *мл* 0,1 н. NaOH оставляют на 20 час. и отфильтровывают, получают **XI**, выход 50 *мл*, т. пл. > 300°, $[\alpha]^{25}_D + 78°$ (1% в 4 : 1 вода: **VI**); $\lambda_{макс}$ 2,85, 2,98 μ (NH), 5,67 μ (C = O в цикле), 6,04, 6,58 μ (— $CONH_2$), 6,17 (C = N), 6,31 μ (конъюгированная C = C); $\lambda_{макс}$ pH 1, H_2O, pH 14 259, 271, 272 μ (ε 12 200, 10 600, 12 300). К 3,90 *г* **IV** в 24 *мл* **VI** прибавляют при 0—5° 0,78 *мл* **VII**, оставляют на 4 дня при 3°, выливают в 120 *мл* воды со льдом, экстрагируют $CHCl_3$, $CHCl_3$ упаривают в вакууме досуха при 50° в бане, растворяют в 10 *мл* толуола и вновь упаривают, получают **XII**, выход 96%. 4,40 *г* **XII** в 80 *мл* $CHCl_3$ кипятят 4 часа, упаривают в вакууме досуха, экстрагируют горячей водой, декантируют и фильтруют через целит. Водн. р-ры упаривают в вакууме досуха, получают **XIII**, выход 63%, т. пл. 101—104° (из абс. сп.-гептана); $\lambda_{макс}$ pH, 1,7 291 μ (ε 16 600), 2,83, 3,12 и 3,20 μ (OH — NH), 5,89 μ (— CONH), 6,18 μ (C = N) и 8,53 μ (сульфонат). К 2,00 *г* **XIII** в 8,8 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 3,3 *мл* 30%-ного HBr в CH_3COOH, через 1,5 часа разбавляют 10 *мл* сухого эфира, отфильтровывают, на фильтре осадок смешивают с 10 *мл* абс. спирта, промывают ацетоном, получают **XIV**, выход 74%, т. пл. 216—218° (разл.), $[\alpha]^{24}_D - 53,9°$ (1,7% в воде), $\lambda_{макс}$ pH 1,7 290 *mμ* (ε 18 000), $\lambda_{макс}$ pH 14 275 *mμ* (ε 6470), 2,92 μ (OH—NH), 3,75, 3,87, 4,10 и 5,04 μ (N^+), 6,07 и 6,15 μ (C = N).

М. Л.

4001. Пуромицин. Синтетические исследования. XI. D-Рибофуранозилпроизводные 6-диметиламинопурина. Кисман, Пайдэкс, Бейкер (Puromycin. Synthetic studies. XI. D-Ribofuranosyl derivatives of 6-dimethylaminopurine. Kissman Henry M., Pidacks Charles, Baker B. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 18—24 (англ.)

Для выяснения зависимости биологической активности от строения синтезированы некоторые аналоги пуромицина. Необходимая 1,2,3,5-тетра-O-ацетил-D-рибофураноза (**I**) получена ацилированием D-рибозы по Циннеру, но разделение смеси β-D-рибофуранозы (**II**) и β-D-рибопиранозы (**III**) авторы проводили не фракционной кристаллизацией, а хроматографированием на колонке с целитом (Ц). Несмотря на достигнутые результаты **I** остается труднодоступной. Более доступна 1-O-ацетил-2,3,5-три-O-бензоил-D-рибоза (**IV**), полученная с некоторыми изменениями по Флетчеру. **I** и **IV** с HCl в эфире дают хлорацетильные производные **Ia** и **IVa**. Меркурхлорид 2-метилмеркапто-6-диметиламинопурина (**V**) с **IVa** при кипячении в ксилоле образует 2-метилмеркапто-6-диметиламино-9-(2′,3′,5′-три-O-бензоил-β-D-рибофуранозил)-пурин (**VI**). O-дебензоилирование **VI** с каталитическими количествами $NaOCH_3$ дает 2-метилмеркапто-6-диметиламино-9-β-D-рибофуранозилпурин (**VII**), после десульфирования которого получен 6-диметиламино-9-β-D-рибофуранозилпурин (**VIII**) с общим выходом на **IV** 39%. Из **V** и **I** после десульфирования получен 6-диметиламино-9-(2′,3′,5′-три-O-ацетил-β-D-рибофуранозил)-пурин (**IX**), который превращен в **VIII** с общим выходом на **I** 26%. Меркурхлорид 6-диметиламинопурина (**X**) при конденсации с **IVa** после O-дебензоилирования неожиданно также образует **VIII** с лучшим выходом (на **IV** 46%). **X** с **Ia** после O-деацетилирования дает **VIII** с 25%-ным выходом. Ранее было показано (РЖХим, 1955, 34604), что **X** и меркурхлорид 2,8-*бис*-метилмеркапто-6-дилетиламинопурина (**XI**) при конденсации с тетра-O-ацетил-D-глюкопиранозилбромидом дают 7-замещенные производные пурина. **XI** с **IVa** образуют смесь 7- и 9-замещенных пурина, которая после десульфирования и O-дебензоилирования может быть разделена фракционной кристаллизацией или распределительной хроматографией на **VIII** и 6-диметиламино-7-β-D-рибофуранозилпурин (**XII**). Биологические испытания **VII**, **VIII** и **XII** показали, что они не активны против *Trypanosoma equiperdum*. Против перевивной аденокрациномы молочных желез мышей был активен только **VIII**. Приведены данные по УФ-спектрам **VII**, **VIII** и **XII** и ИК-спектрам **VII** и **VIII**. 0,5 *г* смеси **II** и **III** растворяют в 6 *мл* вымываемой смеси вода-метанол-гептан-бензол 1 : 2 : 3 : 0,6 по объему (ВМГБ) с небольшим количеством избытка CH_3OH, тщательно смешивают с 12 *г* Ц. и помещают на верх колонки 2,1/57 *см*, наполненной 75 *г* Ц, смоченного 37,5 *мл* ВМГБ, вымывают ВМГБ и собирают фракции по 5 *мл*; фракции с 1—70 не содержат твердого в-ва; фракции 70—113 дают 237 *мг* **I** с т. пл. 77,5—80°; фракции 114—125 —78 *мг* смеси и фракции 126—150—116 *мг* пиранозы с т. пл. 107—110°; выход 86%, т. пл. **I** 81—82° (из метанола) $[\alpha]^{24,5}_D - 12,9°$ (*c* 2,05; в хлф.). Лит. т. пл. 82°, $[\alpha]^{24}_D - 12,6°$ (*c* 12,83 в хлф.). В первых опытах получения **I** была выделена низкоплавкая **I**, выход 23%, т. пл. 56—57° (из метанола) $[\alpha]^{24}_D - 12,04°$ (*c* 2,16; в хлф.) $[\alpha]^{24}_D - 15,22°$ (*c* 2,10; в метаноле); после хранения около года т. пл. стала 74—80°. К 825 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 0,25 моля D-рибозы и 11 *мл* сухой метанольной HCl (3,3 HCl) перемешивают 90 минут при ≃ 20°, прибавляют 75 *мл* безводн. пиридина (**XIII**), упаривают в вакууме при т-ре бани ниже 45°, прибавляют еще 75 *мл* **XIII** и вновь упаривают, растворяют в 200 *мл* CH_2Cl_2 и 400 *мл* **XIII**; при охлаждении и перемешивании прибавляют (10 мин.) 1,25 моля C_6H_5COCl, оставляют на 48 часов при 3° и выливают в 1000 *мл* воды. Полученные слои разделяют, водн. р-р экстрагируют $CHCl_3$ и $CHCl_3$ упаривают, удаляя следы **XIII** отгонкой толуола. Остаток (166 *г*) растворяют в 500 *мл* 30%-ной HBr в CH_3COOH (**XIV**). Перемешивают 30 мин. при ≃ 20°, прибавляют 350 *мл* **XIV**, охлаждают до 8° и вносят по каплям 250 *мл* воды (37 мин.), охлаждение убирают, перемешивают 23 мин., выливают в 4 *л* воды, экстрагируют $CHCl_3$ (5 раз по 300 *мл* $CHCl_3$), упаривают до 300 *мл*, прибавляют равный объем **XIII** и 70 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 2 дня при ≃ 20°, упаривают в вакууме до 150 *мл* (т-ра бани ниже 40°), выливают в 500 *мл* воды и 200 *мл* $CHCl_3$, экстрагируют $CHCl_3$, объединенные экстракты упаривают в вакууме, прибавляют 300 *мл* спирта и оставляют на холоду до следующего дня. Получают **IV**: выход 57%, т. пл. 126—128° (из сп.-этилацетата (**XV**) 5 : 2 с углем $[\alpha]^{25}_D + 35,4°$ (*c* 1,38; в хлф.), $[\alpha]^{23}_D + 23,8°$ (*c* 2,10; в **XIII**). 10 ммолей **IV** прибавляют к 150 *мл* охлажд. р-ра HCl в эфире (насыщ. при 0°) оставляют при —3° на 7 дней, упаривают в вакууме при ≃ 20°, прибавляют 30 *мл* абс. бензола и вновь упаривают (повторяют 2 раза), растворяют в 35 *мл* бензола и прибавляют к суспензии **V**, осажденного на Ц. (10 ммолей **V** в 9,2 *г* смеси) в 125 *мл* ксилола (**XVI**), удаляют 45 *мл* смеси растворителей, кипятят 3 часа, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 50 *мл* CHCl и р-р $CHCl_3$ от промывки на фильтре Ц горячим CHCl (3 раза по 30 *мл*),

фильтрат промывают дважды 15 мл 30%-ного р-ра KJ и 15 мл воды, сушат и обесцвечивают $MgSO_4$ и углем: упаривают в вакууме, растворяют в 150 мл эфира, декантируют, обесцвечивают углем и упаривают в вакууме. Получают **VI** 85%-ной чистоты, выход 88% на **IV**. 6,7 г **VI** растворяют в 50 мл абс. CH_3OH, содержащего 1,5 мл I н. $NaOCH_3$, кипятят 70 мин. на водяной бане, упаривают в вакууме досуха, экстрагируют кипящим $CHCl_3$ (3 раза по 70 мл), обесцвечивают углем, упаривают в вакууме и растирают с эфиром. Получают **VII**, выход 63% на **IV**, т. пл. 173—174° (из 1,2-диметоксиэтана). $[\alpha]_D^{24}$ — 43,4° (с 1,63; в CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 248 и 288 мм (ε 21 300 и 17 600) при pH 7, 247 и 288 мμ (ε 20 350 и 17 050), при pH 14 6,24 μ (C=N) и 2,97 μ (OH) 10 ммолей **I** в 75 мм безв. HCl в эфире, насыщ. при 0°, оставляют на 3 дня при — 3°. Обрабатывают, как описано для **IV**, и прибавляют к суспензии **V** на Ц (8,65 ммолей **V** в 8 г смеси) в 70 мл **XVI**, кипятят 3,5 часа и выделяют, как описано для **VI**. Продукт конденсации (3,72 г 68%-ной чистоты), растворяют в 200 мл CH_3OH, кипятят с 9 г скелетного Ni 1 час, фильтруют через Ц, промывают кипящим CH_3OH 3 раза по 50 мл и упаривают в вакууме. Получают **IX**, выход 2,42 г 63%-ной чистоты, $\lambda_{макс}$ сп. 267 мμ (pH 1), 273 мμ pH 7, 276 мμ (pH 14). Пикрат т. пл. 172—173° (из сп.). **IVa** из 5 ммолей **IV**, как описано для **VI**, прибавляют в 20 мл абс. C_6H_6 к суспензии **X** на Ц (5 ммолей **X** в 3,24 г смеси) в 60 мл **XVI**, отгоняют 15 мл смеси; при перемешивании кипятят еще 3 часа и выделяют, как описано для **VI**. 2,57 г растворяют в 100 мл абс. CH_3OH, содержащего 1 мл 1 н. $NaOCH_3$, кипятят 50 мин., упаривают в вакууме, растворяют в 100 мл горячего ацетона, декантируют, упаривают в вакууме до 20 мл, прибавляют эфир до мути, после стояния отфильтровывают, после упаривания фильтрата получают **VIII**, выход 46%, т. пл. 183—184° (из ацетона). $\lambda_{макс}^{сп.}$ 268 мμ (ε 18 460) при pH 1, 274 мμ (ε 18 750) при pH 7, 276 мμ (ε 18 520) при pH 14), 2,91 μ и 3,02 μ (OH) и 6,17 μ (C = N). $[\alpha]_D^{25}$ — 62,6° (с 2,63; в воде). **IVa** из 5 ммолей **IV** в 25 мл абс. бензола прибавляют к суспензии **XI** на Ц. (5 ммолей **XI** в 4,2 г смеси), в 60 мл **XVI**; отгоняют 30 мл смеси, кипятят 3,5 часа и выделяют, как описано для **VI**. Получают 2,1 г, растворяют в 30 мл **XV**, прибавляют 150 мл спирта, 9 г скелетного Ni, кипятят 3 часа, фильтруют через Ц, упаривают в вакууме, растворяют в 100 мл $CHCl_3$, промывают 15 мл воды (два раза), упаривают в вакууме, растворяют в 60 мл абс. CH_3OH, содержащего 1,2 мл 1 н. $NaOCH_3$, кипятят 65 мин., упаривают в вакууме, растирают с эфиром, твердый остаток нагревают с 180 мл абс. ацетона, фильтрат обесцвечивают углем и упаривают. Получают смесь **VIII** и **XII**, выход 25%, считая на **IV**. Вода и **XV** насыщаются один в другом. 124 мг **VIII** и **XII** растворяют при 35° в 7 мл водной фазы, смешивают с 15 г Ц, помещают на верх колонки (3 × 60 см), наполненной 150 г Ц, смешанного с 75 мл водной фазы, и вымывают влажным **XV**. Собирают фракции по 20 мл. Фракции 5—30 дают 27,2 мг **VIII**, фракции 40—80—61 мг **XII**, т. пл. 200—201° из **XV** CH_3OH, сушат в вакууме при 110° 3 часа. $[\alpha]_D^{24,5}$ 85,5° (с, 0,415; в 60%-ном сп.); $\lambda_{макс}$ сп. 291 мμ (ε 22 400 при pH 1), 298 мμ (ε 17 720 при pH 7), 298 мμ (ε 17 480 при pH 14). М. Л.

4002. **Пуромицин. Синтетические исследования. XII. Синтез α-аномера 6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-D-рибофуранозил)-пурина.** Бейкер, Шоб (Puromycin. Synthetic studies. XII. Synthesis of the α-anomer of 6-dimethylamino-9-(3′-amino-3′-deoxy-D-ribofuranosyl)-purine. Baker B. R., Schaub Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2396—2399 (англ.)

3-ацетамино-3-дезокси-α-метил-D-арабинофуранозид (α-D-**I**) превращен в 2,5-дибензоат (α-D-**II**) и гидролизован до 2,5-дибензоил-3-ацетоамино-3-дезокси-D-арабинозы (вероятно, β-форма) (**III**), которая также получена из (β-D-**I**) через β-D-**II**. I-α-ацетильное производное **III** (**IV**) при конденсации с $TiCl_4$ и 2-метилмеркапто-6-диметиламино-9-хлормеркурпурином (**V**), обессеривании Ni и метанолизе дало 6-метиламино-9-(3′-ацетамино-3′-дезокси-α-D-арабинофуранозил)-пурин (**VI**) наряду с соответствующим α-D-рибофуранозилпурином (**VII**); последний образуется вследствие инверсии $C_{(2)}$ при циклизации **VI** в промежуточный оксазолин, гидролизующийся при дальнейшей обработке. **VII** получен также из 2′,5′-димезилата **VI** (**VIII**) с CH_3COONa и после очистки через 2′,5′-диацетат (**IX**) гидролизован $Ba(OH)_2$ до 6-диметиламино-9-(3′-амино-3′-дезокси-α-D-рибофуранозил)-пурина (**X**), выделенного в виде ванилиденового производного (**XI**). В противоположность β-аномеру, **XI** не активно против *Trypanosota equiperdum* и пересаженной аденокарциномы у мышей. 9,6 г α-D-**I** в 96 мл пиридина бензоилируют 13,6 г C_6H_5COCl (3°, 3 суток), выливают в 400 мл воды и извлекают CH_2Cl_2 выход неочищ. α-D-**II** 110%, $[\alpha]_D^{25}$ + 4,0° (с 1,5; хлф.). 21,5 г неочищ. α-D-**II** в 215 мл CH_3COOH и 64 мл 12 н. HCl нагревают (50°, 30 мин.), разбавляют 800 мл воды, извлекают $CHCl_3$ и получают **III**, т. пл. 152—153° (из бзл.), $[\alpha]_D^{22}$ 25,6° (с 2; хлф.); в-во из маточных р-ров гидролизуют повторно и получают еще **III**, общий выход 54% (на α-D-**I**). Аналогично из β-D-**I** получают β-D-**II**, выход 97%, т. пл. 152—153° (из этилацетата-гептана), $[\alpha]_D^{25}$ — 58,2° (с 2; хлф.), который при гидролизе дает **III**, выход 55%. 4 г **III** в 20 мл пиридина и 20 мл $(CH_3CO)_2O$ (100°, 1 час) дают **IV**, выход 75%, т. пл. 121—122° (из бзл.-гептана), $[\alpha]_D^{24}$ + 29,1° (с 2; хлф.). От 3,6 г **IV**, 4,55 г **V** и 5 г целита в 325 мл дихлорэтана отгоняют 25 мл р-рителя, кипятят при перемешивании 21 час с 1,1 мл $TiCl_4$ в 15 мл дихлорэтана, разбавляют 150 мл воды, через 15 мин. фильтруют и упаривают, остаток растворяют в 50 мл $CHCl_3$, промывают 30%-ным KJ и водой; выход неочищ. 2′,5′-дибензоата 2-метилмеркаптопроизводного **VI** (**XII**) 98%. 4,7 г неочищ. **XII** в 250 мл метилцеллосольва обессеривают (100°, 35 мин.) ~ 25 мл скелетного Ni (Mozingo и др., J. Amer. chem. Soc., 1943, **65**, 1013), упаривают, растворяют в 67 мл CH_3OH, кипятят 35 мин. с 1,2 мл 1 н. CH_3ONa, поддерживая pH > 10, упаривают, смешивают с 4 г песка и экстрагируют кипящим этилацетатом; выход **VI** 39% (на **IV**), т. пл. 189—191° (из абс. сп.-этилацетата гептаном), $[\alpha]_D^{25}$ + 102° (с 1,7; вода); в ИК-спектре полосы OH — NH при 2,94 и 3,15 μ; CONH при 5,94 μ и C = N при 6,17 μ. Если 3,3 г **IV** и 1 мл $TiCl_4$ в 43 мл дихлорэтана нагревают (100°, 1 час), прибавляют к 4,15 г **V** и 4,5 г целита в 300 мл дихлорэтана и обрабатывают как описано выше, то после обессеривания и метанолиза получают осадок, из которого извлекают этилацетатом: на холоду **VI**, выход 6%, при кипении **VII**, выход ~ 0,1 г. 0,5 г **VI** в 10 мл пиридина и 0,5 мл CH_3SO_2Cl (~ 20°, 48 час.) дают неочищ. **VIII**, выход 85%. 0,602 г неочищ. **VIII** и 0,5 г безводн. CH_3COONa в 5,3 мл 95%-ного метилцеллосольва кипятят 24 часа, фильтруют, упаривают и ацетилируют 4 мл $(CH_3CO)_2O$ в 4 мл пиридина (100°, 1 час); выход **IX** 84%. 0,4 г **IX** в 8 мл CH_3OH и 0,18 мл 1 н. CH_3ONa (30 мин. при кипении) дают **VII**, выход 82%, т. пл. 239—240° (из CH_3OH) $[\alpha]_D^{25}$ + 115° (с 0,5; вода), $\lambda_{макс}$ (при pH 1, 7 и 14)

268, 275 *мμ* (ε 19600, 20000 и 19800) [в ИК-спектре полосы OH — H при 2,93, 3,02 и 3,15 μ, CONH — при 5,99 μ и C = N при 6,18 *мμ*]. 0,85 *г* VII в 40 *мл* 0,5 н. $Ba(OH)_2$ нагревают (100°, 30 мин.), обрабатывают твердой CO_2, фильтруют и упаривают. Неочищ. X растворяют в 25 *мл* 75%-ного спирта, кипятят 1 час с 0,58 *г* ванилина, упаривают и встряхивают с 20 *мл* этилацетата и 20 *мл* воды; в-во из водн. р-ра гидролизуют и обрабатывают ванилином повторно. Общий выход XI 56%, т. пл. 237—237,5°, $[\alpha]^{25}_D$ — 45° (*c* 1,5; пиридин) [в ИК-спектре полоса OH при 3,12 μ, C = N (анила) при 6,04 μ и C = N (пурина) при 6,18 μ]. При гидролизе (2 часа) выделяют промежуточный X, выход 80%, т. пл. 235° (разл.). М. К.

4003. Структуры двух полиацетиленовых антибиотиков. Бью'Лок, Джонс, Мансфилд, Томпсон, Уайтинг (The structures of two polyacetylenic antibiotics. Bu'Lock J. D., Jones E. R. H., Mansfield G. H., Thompson J. W., Whiting M. C.), Chemistry and Industry, 1954, № 32, 990—991 (англ.)

Доказано строение двух полиацетиленовых антибиотиков: выделенного из *Clitocybe diatreta* (I) (Anchell, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1588) и агроцибина (II), выделенного из *Agrocybe dura* (Kavanagh, Hervey, Robbins, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 1950, **36**, 102). Из двух возможных структур, предложенных для I ранее (РЖХим, 1954, 28884) путем измерения pK_a (pK_a 3,5 ± 0,1; вода, 25°) выбрана одна структура, истинность которой подтверждена ИК-спектром (подтверждена *транс*-конфигурация двойной связи) и синтезом по схеме [выход промежуточного продукта, 6-метилового эфира гексен-1-диин-3,5-дикарбоновой-1,6 к-ты (III) 10%, т. пл. 134—135°]: $HC\equiv CCOOCH_3 + HC\equiv CCH{=}CHCOOH \xrightarrow{NH_4Cl,\ CuCl_2,\ O_2} HOOCCH{=}CHC\equiv CC\equiv CCOOCH_3$ III $\xrightarrow{\text{водн. } NH_3} HOOCCH{=}CHC\equiv CC\equiv CCONH_2$ I. При гидрировании I получен кислый амид пробковой к-ты, выход колич. Ранее (РЖХимБх, 1955, 15693) для II было предложено строение $CH_3C\equiv CC\equiv CC\equiv CCONH_2$ (IV). Это в-во синтезировано по схеме: $HC\equiv CC\equiv CCH_2OH + C_2H_5MgBr \xrightarrow{CH_3CHO} CH_3CHOHC\equiv CC\equiv CCH_2OH \xrightarrow{SOCl_2,\ NaNH_2} CH_3C\equiv CC\equiv CC\equiv CH \xrightarrow{C_2H_5MgBr,\ CO_2} CH_2C\equiv CC\equiv CC\equiv CCOOH \xrightarrow{CH_3OH,\ \text{водн.} NH_3}$ IV. УФ-спектры IV и II очень близки, IV присоединяет спирт аналогично II, но в случае IV эта р-ция идет быстрее и ИК-спектры продуктов присоединения различны. Авторы предложили для II другую структуру, доказанную синтезом по схеме: $CH_2OHC\equiv CC\equiv CH + HC\equiv CCOOCH_3 \xrightarrow{NH_4Cl,\ Cu_2Cl_2,\ O_2} CH_2OHC\equiv CC\equiv CC\equiv CCOOCH_3 \xrightarrow{\text{водн. } NH_3} CH_2OHC\equiv CC\equiv CC\equiv CCONH_2$ II. Синтетич. и природный II имеют идентичные УФ- и ИК-спектры и одинаково реагируют со спиртом в присутствии щелочи. Строение II подтверждено также изучением коэфф. распределения IV, синтетич. II и природного II в системах вода — эфир (20; 1,9; 2,0) и вода — этилацетат (34; 6,5; 7,1). При гидрировании II над $Pd / CaCO_3$ в спирте получено в-во с т. пл. 76—78° (вероятно, 8-оксиоктанамид), которое дает депрессию т-р плавления с V и отличается от него кристаллографически и по ИК-спектру: $\lambda_{макс}$ 980, 1027, 1045—1055 $см^{-1}$. В. А.

4004. Новые способы образования аланина. Хейнс, Вальтер, Штумме (Neue Bildungsweisen des Alanins. Heyns K., Walter W., Stumme W.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 20, 640 (нем.)

Показано, что взаимодействие пировиноградной к-ты (I) с NH_4Br при 140° и оксиацетона (II) с жидким NH_3 (во втором случае с последующим окислением продуктов р-ции H_2O_2) приводит к образованию аланина (III). Образование III идет через иминопроизводное $CH_3(C = NH)COOH$, которое восстанавливается за счет окисления побочно образующегося ацетальдегида. Взаимодействие II с NH_3 аналогично действию NH_3 на кетозы (см. РЖХим, 1954, 37735). Образование III установлено также при взаимодействии метилглиоксаля с 1 н. NH_4Br при 140°. В. В.

4005. α-Метил-α-аминокислоты. I. Гомологи глутаминовой кислоты, метионина и диаминопимелиновой кислоты. Пфистер III, Линза, Конбе, Беккер, Мацук, Роджерс (α-Methyl-α-amino acids. I. Homologs of glutamic acid, methionine and diaminopimelic acid. Pfister 3rd K., Leanza W. J., Conbere J. P., Becker H. J., Matzuk A. R., Rogers E. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 697—700 (англ.)

α-Метилглутаминовая к-та (I), α-метилметионин (II) и α,α'-диметил-α,α'-диаминопимелиновая к-та (III) синтезированы из метилкетонов, NaCN (IV) и $(NH_4)_2CO_3$ (V) через соответствующие гидантоины. I охарактеризована рядом N-ацильных производных (VI). Показано, что α-фенилглутаминовая к-та (VII) превращается в α-фенилпироглутаминовую к-ту (VIII). К р-ру 500 *г* левулиновой к-ты в 500 *мл* воды прибавляют 1810 *г* V и затем р-р 320 *г* IV в 600 *мл* воды, выдерживают 18 час. при 58—60°, нагревают 3—5 час. на кипящей водяной бане, подкисляют конц. HCl, кипятят 20 мин. и упаривают; выход β-[5-(5-метилгидантоин)-пропионовой к-ты (IX) 700 *г*, т. пл. 159—160° (из сп.). Р-р 700 *г* IX и 800 *г* NaOH в 1,5 *л* воды кипятят 20 час., подкисляют конц. HCl сначала на лакмус, затем до pH 3, концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают 200 *мл* воды и 800 *мл* спирта и нейтрализуют анилином, выход I 400 *г*, т. пл. 168—170° (из воды); pk_α 2,2; 4,4; 9,7 получены: VI ($R = NH_2CO$) (16,1 *г* I, 9,0 *г* KCNO, 25 *мл* 4 н. KOH, 1 час при ~20°), выход 6,3 *г*, т. пл. 152—153° (разл.). VI ($R = n$-$O_2NC_6H_4CO$) (48,3 *г* I в 600 *мл* 1 н. NaOH, 56 *г* *n*-нитробензоилхлорида в диоксане и 150 *мл* 2 н. NaOH (1 час при охлаждении), выход 42,4 *г*, т. пл. 183—185° (из воды). VI ($R = C_6H_5CO$), т. пл. 200—201°. VI ($R = C_6H_5CH_2OCO$) (9,7 *г* I, 7,4 *г* MgO в 100 *мл* воды, 10,2 *г* карбобензоксихлорида в 70 *мл* $C_6H_5CH_3$, встряхивание 16 час. при ~20°, извлечение этилацетатом после подкисления), выход 14,1 *г*, т. пл. 148,5—149° (из воды). α-Метилпироглутаминовая к-та (35 *г* I, нагревание при 185°, обработка этилацетатом), выход 90%, т. пл. 145—146° (из ацетона-петр. эф.). Хлоргидрат γ-метилового эфира I (16,1 *г* I, 8,5 *мл* хлористого ацетила, 100 *мл* абс. CH_3OH, 24 часа при ~20°, упаривание в вакууме при 35°, кристаллизация из хлф.-эф. р-ра), выход 18 *г*, т. пл. 165—167° (разл.). Хлоргидрат диметилового эфира I (15 *г* I, 100 *мл* абс. CH_3OH, HCl-газ, кипячение 3 часа), выход 81%, т. пл. 142—143° (разл.; из хлф.-эф.). К р-ру 29 *г* α-ацетамидобензилцианида и 5 *мл* 40%-ного гидрата окиси триметилбензиламмония в 60 *мл* диоксана прибавляют 10 *г* акрилнитрила в 10 *мл* диоксана, выдерживают 2 часа при 37—40°, разбавляют водой и извлекают $CHCl_3$; выход α-ацетамидо-α-фенилглутаронитрила (X) 13,4 *г*, т. пл. 154—155° (из этилацетата). При кипячении 10 *г* X с 900 *мл* 6 н. HCl, ~12 час. получают 2,2 VIII, т. пл. 207—208° (из воды), и из фильтрата после нейтр-ции анилином 6,5 *г* VII, т. пл. 170°, которая превращается в VIII при высушивании в вакууме при ~20°. Газообразный метилмеркаптан (40 *мл*) пропускают через смесь 26,2 *г* метилвинилкетона, 0,2 *г* ацетата меди и 0,2 *г* гидрохинона при 35—40° и перемешивают 12 час.

при ~20°, выход метилтиобутанона-3 (XI) 77%, т. кип. 75°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4772. 5-β-метилмеркапто-этил-5-метилгидантоин (XII) получают аналогично IX из 33,8 *г* XI, 28,6 *г* KCN и 132,2 *г* V в водно-спиртовом р-ре, выход 82%, т. пл. 109—110° (из эф.-петр. эф). 40,3 *г* XII 217,4 *г* $Ba(OH)_2$ и 150 *мл* воды кипятят до полного удаления NH_3, пропускают CO_2 и упаривают после подкисления; выход II 45%, т. пл. 283—284° (с разл.); из водн. сп.). α,α'-Диметилгомоцистин (8,5 *г* II, 70 *мл* 18 н. H_2SO_4, 8 час. при 125—135°, разбавление 1200 *мл* воды, нейтр-ция $Ba(OH)_2$), выход 1,1 *г* т. пл. 278° (разл.). α-Метилметионинметилсульфоиодид (4,9 *г* II, 49 *мл* 88%-ной HCOOH, 15 *мл* лед. CH_3COOH, 7,5 *мл* CH_3J, 6 дней в темноте, отгонка р-рителя в вакууме, обработка CH_3OH и эфиром) выход 5,6 *г*, т. пл. 95° (разл.; из сп.). 5-метил-5-(δ-оксиамил)-гидантоин (XIII) получают аналогично IX из 47 *г* 6-оксигептанона-2, 50 *г* IV и 200 *г* V в 500 *мл* 30%-ного спирта, выход 77%, т. пл. 131° (из этилацетата). 5-метил-5-(δ-кетоамил)-гидантоин (XIV) (40 *г* XIII, 24 *г* $Na_2Cr_2O_7$, 28 *г* H_2SO_4, 500 *мл* воды, 18 час. при 60° и 12 час. при 5°), выход 88%, т. пл. 155—157° (из этилацетата). 5,5'-диметил-5,5'-триметиленбисгидантоин (XV) получают аналогично IX из 43 *г* XIV, 25 *г* IV и 250 *г* V, выход 45 *г*, т. пл. 293° (из воды). III получен из 30 *г* XV, 40 *г* NaOH, 300 *мл* воды, кипячение 22 часа), выход 10,1 *г*, т. пл. 350° (разл.). I замедляет действие декарбоксилазы глутаминовой к-ты у млекопитающих, II блокирует действие D-аминооксидазы на фенилаланин, III не заменяет диаминопимелиновую к-ту при недостаточности лизина у штаммов *E. coli*. В. А.

4006. Фенилкарбаминовые производные инсулина. Андерсен (Phenylcarbamoyl derivatives of insulin. Andersen William), Acta chem. scand, 1954, 8, № 9, 1723—1725 (англ.)

Изучались синтез и разложение фенилкарбаминовых производных инсулина (I). Водн. р-р 60 μ молей свиного I (мол. в. 5777, содержащего по 1 цепи A и B) при взаимодействии с фенилизоцианатом (42 μ моля) при pH 8,50 и 40° дает частичное замещение I. При хроматографировании на колонке (Hyflo Super-Cel) в системе 2 бутанол — 0,01 н. трихлоруксусная к-та получается 3 пика. Первый — отвечает неизменному I, остальные 2 пика (D_1 и D_2) соответствуют одно-и двузамещ. I. Выделенные компоненты гидролизованы 5 н. HCl при 100°, 18 час., с одновременным образованием соответствующих производных гидантоина (II). II извлекали эфиром и определяли спектрофотометрически в 0,1 н. NaOH; молекулярная экстинкция 1,60 и $1{,}65 \cdot 10^4$ для II глицина и фенилаланина. Гидантоины были идентифицированы хроматографией на бумаге в 2 системах р-рителей (ксилол — CH_3COOH—вода (3 : 2 : 1) и пентанол, насыщ. водой). Пятна проявлялись пульверизацией 1 н. NaOH, с последующим фотографированием в УФ. Отношение гидантоинов между собой установлено по оптич. плотности при 239 *м*μ. Отношение гидантоина глицина к гидантоину фенилаланина для D_1 10 : 1; для D_2 — 1 : 3. Надо учесть, что гидантоин глицина менее стоек при гидролизе. Обсуждается значение полученных результатов в связи с вопросом о строении инсулина. С. Б.

4007. Изучение специфического химического расщепления пептидной связи. Часть I. Превращения пептидов аспарагиновой и глутаминовой кислот. Баттерсби, Робинсон (Studies on specific chemical fission of peptide links. Part I. The rearrangement of aspartyl and glutamyl peptides. Battersby Alan R., Robinson J. C.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 259—269 (англ.)

При действии избытка 0,1 н. NaOH или горячего 0,28 н. р-ра Na_2CO_3 на эфиры α или β-пептидов аспарагиновой к-ты в мягких условиях происходит омыление эфирной группы и образование смеси α- или β-пептидов аспарагиновой к-ты с преобладанием α-изомера. Р-ция протекает через ступень образования имидного кольца с последующим его раскрытием. Образующиеся имиды могут быть выделены при действии на эфиры пептидов 0,5 *экв* разб. щелочи или C_2H_5ONa в спирте или при преждевременном прекращении р-ции с Na_2CO_3. В кислых условиях эфиры пептидов аспарагиновой к-ты в имиды не превращаются. Эфиры α- и γ-пептидов глутаминовой к-ты несколько более устойчивы к действию Na_2CO_3, но с 0,1 н. NaOH также превращаются в смесь изомерных пептидов. В этом случае промежуточные имиды не выделены, так как они очень легко гидролизуются с раскрытием кольца. Щел. гидролиз оптически активного этилового эфира *н*-гексиламида N-ацетилглицилглицил-α-L-глутамилглицина (I) привел к аналогичным результатам с образованием оптически неактивного соединения. Аспарагинилпептиды оказались устойчивыми к действию 0,1 н. NaOH и 0.25 н. Na_2CO_3. β-Этиловый эфир N-бензоил-DL-аспарагиновой к-ты (II) был получен из хлоргидрата β-этилового эфира аспарагиновой к-ты (0,05 моля) и бензоилхлорида (7 *г*) при 0° в присутствии безводн. K_2CO_3 (3 *экв*) в водн. диоксане; экстрагируют эфиром, подкисляют и экстрагируют этилацетатом (3 × 100); выход II 75%, т. пл. 105—107° (из 10%-ного сп.). От α-изомера II очищают методом противоточного разделения между этилацетатом и буферным р-ром из 0,5 *M* KH_2PO_4 (20 объемов) и 0,5 *M* K_2HPO_4 (1 объем). γ-Этиловый эфир N-бензоил-DL-глутаминовой к-ты (III) получен аналогично из γ-этилового эфира глутаминовой к-ты (J. Chem. Soc., 1950, 3159) с выходом 67%, т. пл. 114—115,5° (из 10%-ного сп.). Для получения этилового эфира N-бензоил-DL-изоаспарагина (IV) 5,3 *г* II, 2,8 *мл* триэтиламина в 250 *мл* диоксана и 50 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 0° 2 *мл* C_2H_5OCOCl и через 20 мин. добавляют 4 *мл* (*d* 0,880) водн. р-ра NH_3. Через 5 час добавляют 50 *мл* воды, подкисляют на лакмус, упаривают до 50 *мл*, добавляют воды и повторяют упаривание. Доводят до pH 8 K_2CO_3, осадок промывают суспендированием в 0,01 н. HCl; выход IV 83%, т. пл. 151—153° (из 10%-ного сп.). Таким же методом получен этиловый эфир N-бензоил-DL-аспарагина (V) с выходом 80%, т. пл. 152—154° (из воды). Смесь N-бензоил-DL-аспарагина (VI) и N-бензоил-DL-изоаспарагина (VII) образуется при пропускании тока сухого NH_3 в р-р 3,6 *г* ангидрида N-бензоил-DL-аспарагиновой к-ты (VIII) в 160 *мл* горячего сухого диоксана. Диоксан сливают с осадка аммонийных солей. Осадок растворяют в 50 *мл* H_2O и подкисляют. Для разделения VI и VII полученную смесь растворяют в 0,2 н. Na_2CO_3 и подкисляют 1,15 н. HCl 3 порциями: 11,7, 2,25 и 5 *мл*. Первая фракция после повторного переосаждения содержит VII, т. пл. 208—209°; последняя фракция содержит VI, т. пл. 189—190°. Образование VI и VII происходит также при нагревании (40°, 3 дня) р-ра 0,61 *г* II в 40 *мл* водн. NH_3 (*d* 0,88). Продукт р-ции содержит ~60% VI и 40% VII. Нагревание 2,1 *г* VIII в 50 *мл* абс. спирта, 3 часа приводит к образованию смеси, состоящей из II, диэтилового эфира N-бензоил-DL-аспарагиновой к-ты (IX) и α-этилового эфира N-бензоил-DL- аспарагиновой к-ты (X), т. пл. 111—112,5° (из воды). IX с выходом 84% получают из N-бензоил-DL-аспарагиновой к-ты, абс. спирта и HCl, т. пл. IX 75—77° (эф. + легкий бнз.). Имид N-бензоил-DL-аспарагиновой к-ты (бензоиламиносукцинимид) (XI) может быть получен следующими путями: из VI по ранее известному методу (Cherbuliez, Chambers, Helv. chim. acta, 1925, 8, 395), из IV — при обработке спирт. р-ра IV 0,5 *экв* 1 н. NaOH (18 час., ~20°). Подкисляют 1,15 н. HCl, упаривают, добавляют 10 *мл* воды и K_2CO_3 до

pH 7,5; выход **XI** 43 %, т. пл. 224—225° (из сп.); нагревание 0,132 *г* **IV** в абс. спирте с 0,1 *экв* C_2H_5ONa до 50°, 8 час. и 30 час. при ~20° приводит к образованию **XI**, выход 19%. Обработка **XI** водн. NH_3 приводит к диамиду N-бензоил-D L-аспарагиновой к-ты с выходом 88%, т. пл. 270—271° (из H_2O). Смесь **VI** и **VII** получают действием 1 н. NaOH (1,05 *экв*) на р-р **XI** в 20%-ном спирте (16 час., ~20°) или нагреванием до 50° 3 часа с 0,28 н. Na_2CO_3 (3 *экв*). Смесь содержит главным образом **VI**. Разделение проводят дробным осаждением из р-ра Na-солей, подкисляя 1,16 н. HCl. Нагревание **IV** с 0,28 н. NaOH (3 *экв*) 2 часа при 40° или обработка при ~20° с 0,11 н. NaOH 1 час приводит также к смеси **VI** и **VII**. Смесь разделяют на колонке (1 × 15 *см*) со смолой IR 4B, промытой 1 н. HCl и водой. Вымывают сначала CH_3COOH **VII**, а затем 1 н. HCl **VI**; выход **VI** 65%. К р-ру 6 *г* хлорангидрида фталоилглицина в 100 *мл* диоксана и 20 *мл* $CHCl_3$ при 0° добавляют р-р 6,28 *г* *н*-гексиламина в 30 *мл* диоксана. Через 40 мин. упаривают, добавляют 200 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaHCO_3$. Выход *н*-гексиламида фталоилглицина (**XII**) 64%, т. пл. 166—167° (из 50%-ного сп.). Спирт. р-р **XII** кипятят 1 час с гидразингидратом, фильтруют и упаривают досуха. Обрабатывают 1 н. HCl (600 *мл*), фильтруют, упаривают и сушат над P_2O_5. Выход хлоргидрата *н*-гексиламида глицина (**XIII**) 52%, т. пл. 249° (из этанола-этилацетата). К 21,7 *г* карбобензоксиглицилглицина и 12 *мл* триэтиламина в 210 *мл* $CHCl_3$ при 0° приливают 7,8 *мл* C_2H_5OCOCl и через 25 мин. р-р 2,4 *г* γ-этилового эфира глутаминовой к-ты в 118 *мл* 0,1 н. NaOH и размешивают 2 часа при 0° и 2 часа при ~20°. Слой $CHCl_3$ отделяют, промывают 1,5%-ным водн. р-ром NH_3, водн. слои объединяют и подкисляют. После очистки противоточным методом (*втор*-бутанол и фосфатный буфер из 0,5 *M* KH_2PO_4 — 9 объемов и 0,5 *M* K_2HPO_4 — 1 объем) γ-этиловый эфир карбобензоксиглицилглицил-L-глутаминовой к-ты (**XIV**) плавится при 151—153° (из воды), R_f 0,61 (*втор*-бутанол, 3%-ный р-р NH_3; 5 : 2), выход 24%. *н*-Гексиламиды дипептидов из глицина и моноэфиров аспарагиновой или глутаминовой к-т были получены следующим общим методом: р-р 5 *ммолей* моноэфира в 80 *мл* диоксана и 15 *мл* $CHCl_3$ при 0° смешивают с 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и 0,48 *мл* C_2H_5OCOCl. Через 20 мин. добавляют 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и р-р 5 *ммолей* хлоргидрата *н*-гексиламида глицина (**XV**) в 15 *мл* диоксана и 1 *мл* H_2O. Смесь размешивают 2 часа при 0° и 2 часа при ~20°, подкисляют HCl до pH 6, добавляют 50 *мл* H_2O и упаривают. Остаток экстрагируют этилацетатом (3 × 100). Экстракт промывают HCl, р-ром $NaHCO_3$ и H_2O. Из содового р-ра получают исходный моноэфир (25%), а из этилацетата пептид. Получены (указан выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель для кристаллизации): этиловый эфир *н*-гексиламида N-бензоил-α,DL-аспарагилглицина (**XVI**), 80, 106—107 (водн. сп.); этиловый эфир *н*-гексиламида N-бензоил-β-DL-аспарагилглицина (**XVII**), 60, 82—87; этиловый эфир *н*-гексиламида N-бензоил-α-DL-глутамилглицина (**XVIII**), 84, 110—112 (водн. сп.); этиловый эфир *н*-гексиламида N-карбобензоксиглицилглицил-α-DL-глутамилглицина (**XIX**), 76, 142—147 (водн. сп.), $[\alpha]_D^{18}$ +3,6° (*c* 4,88; в сп.). Из маточных р-ров от кристаллизации **XVI** выделен *н*-гексиламид N-карбэтоксиглицина (**XX**). **XX** был получен также из **XV** и C_2H_5OCOCl с т. пл. 94—95°, сублимация при 85° 0,01 *мм*. Нагреванием **VIII** с **XV**, $(C_2H_5)_3N$ в смеси диоксана и $CHCl_3$ до 40° 4 часа была получена смесь *н*-гексиламидов N-бензоил-α-(**XXI**) с т. пл. 179—180° (из H_2O) и N-бензоил-β-DL-аспарагилглицина **XXII** с т. пл. 163—164° (из H_2O). **XXI** и **XXII** разделяют противоточным методом со смесью: этилацетат (8 объемов), *н*-бутанол (2 объема), водн. фосфатный буфер (11,2 объема) из 0,5 *M* KH_2PO_4 (11 объемов) и 0,5 *M* K_2HPO_4 (1,6 объема). *н*-Гексиламид N-бензоил DL-аспарагинилглицина (**XXIII**) был получен аналогично **IV**, выход 66%, т. пл. 186—187° (водн. сп.). Гидрирование **XIX** над PdO, последующее ацетилирование $(CH_3CO)_2O$ приводит к этиловому эфиру *н*-гексиламида N-ацетилглицилглицил-α-DL-глутамилглицина (**XXIV**), выход 65%, т. пл. 193,5—194,5° (из H_2O). Для синтеза *н*-гексиламидов N-бензоил-α-(**XXV**) и N-бензоил γ-DL-глутамилглицина (**XXVI**) безводн. N-бензоилглутаминовую к-ту нагревают до растворения с $(CH_3CO)_2O$ при 100°, охлаждают до 0° и отфильтровывают ангидрид N-бензоил-DL-глутаминовой к-ты (**XXVII**), выход 87%, т. пл. 154—155° (из $(CH_3CO)_2O$). Взаимодействие **XXVII** и **XV** приводит к смеси **XXV** (т. пл. 184—186°) и **XXVI** (т. пл. 128—130°). При размешивании **XVI** или **XVII** с 0,28 н. Na_2CO_3 (4 *экв*) при 40° через 2 часа образуется *н*-гексиламид-DL-бензоиламиносукциноилглицин (т. пл. 149—150°) в виде масла, которое отделяют, растворяют в спирте и снова размешивают с реакционным р-ром. Через 4 часа охлаждают, доводят до pH 7, экстрагируют этилацетатом и подкисляют. Выделившийся осадок состоит из **XXI** и **XXII**. При взаимодействии **XXIII** с 0,1 н. NaOH или при 50° с 0,25 н. Na_2CO_3 выделяют основную массу исходного **XXIII** и небольшое кол-во **XXII**. Взаимодействие **XVIII** с 0,1 н. NaOH через 4 часа приводит к образованию смеси **XXV** и **XXVI**, которые разделяются противоточным методом со смесью этилацетата (4 объема), *н*-бутанола (1 объем) и водн. буфера из 0,5 *M* KH_2PO_4 (4 объема) и 0,5 *M* K_2HPO_4 (2,8 объема). Действие 0.1 н. NaOH 6 час. при ~20° на **XXIV** приводит к смеси *н*-гексиламида N-ацетилглицил-γ-DL-глутамилглицина, т. пл. 194,5—195,5° (из воды), $[\alpha]_D^{18}$ 0° (*c* 12,4 в 1,2 *экв* р-ра NaOH), pK_a 345.

Е. Ч.

4008. Синтез γ-поли-L-глутаминовой кислоты. Брукнер, Вейн, Надь, Кайтар, Ковач (Synthesen der γ-Poly-L-glutaminsäure. Bruckner V., Wein J., Nagy H., Kajtár M., Kovács J.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 8, 210 (нем.)

γ-Поли-L-глутаминовая к-та (**I**) синтезирована тремя методами. Метод А иллюстрируется схемой: (**II**)→(**III**)→(**IV**)→(**V**). В отличие от описанного ранее (РЖХим, 1955, 26353), синтез проводили в чистом диметилформамиде и удаляли CO_2, выделяющуюся при гидрогенолизе и полимеризации. Метод Б. К-ту **II** превращали в смешанный ангидрид **III**, который при взаимодействии с C_6H_5SH давал тиоэфир (**VI**), т. пл. 134—135°;

$$R{-}[{-}NH(COOR')CH(CH_2)_2CO{-}]_nNH(COOR')CH(CH_2)_2COR''$$

I R=R'=H, R''=OH; **II** *n*=1, R=$C_6H_5CH_2OOC$, R'=CH_3, R''=OH; **III** *n*=1, R=$C_6H_5CH_2OOC$, R'=CH_3, R''=$OCOOC_2H_5$; **IV** *n*=1, R=H, R'=CH_3, R''=$OCOOC_2H_5$; **V** R=H, R'=CH_3, R''=OH; **VI** *n*=1, R=$C_6H_5CH_2OOC$, R'=CH_3, R''=SC_6H_5; **VII** *n*=1, R=H, R'=CH_3, R''=SC_6H_5; **VIII** *n*=1, R=H, R'=CH_3, R''=OH; **IX** *n*=1, R=C_6H_5SOC, R'=CH_3, R''=OH

из **VI** обычным способом получали продукт омыления (**VII**), выделенный в виде бромгидрата и полимеризующийся при действии $(C_2H_5)_3N$. Метод В. Из к-ты (**VIII**) с фениловым эфиром хлортиоугольной к-ты получали к-ту (**IX**), полимеризующуюся в горячем р-ре C_5H_5N + C_6H_6 в **V**. Гидролизом **V** получена **I**, выделенная в виде Cu-соли или вымораживанием водн. р-ра. Р. Ж.

4009. Оксипролин и устойчивость коллагенов. Густавсон (Hydroxyproline and stability of collagens. Gustavson K. H.), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1298—1299 (англ.)

Ранее установлено (РЖХим, 1954, 32513), что существует зависимость между содержанием оксипролина (**I**) в различных типах коллагена и его гидротермич. устойчивостью, измеряемой т-рой мгновенного сокра-

щения волокон (Ts) и высказано предположение, что межмолекулярные связи в коллагене млекопитающих осуществляются при помощи поперечных связывающих пептидные цепи водородных связей. С целью уточнения зависимости между содержанием I и Ts применен улучшенный метод выделения I и пролина из гидролизатов кожи быка, трески и щуки путем последовательного хроматографирования на колонке из крахмала и колонке из дауэкс-50. Найдено, что с увеличением содержания I в коллагене Ts повышается (приведена таблица). Обсуждается возможное участие I в образовании водородных межмолекулярных связей в соответствии с предложенными ранее структурными моделями коллагена. Г. Р.

4010. Исправления к статье «Успехи в химии белка». Тристрам (Correction.), Research, 1954, **7**, № 8, 330 (англ.)

К РЖХим, 1955, 31778.

4011. Природные полиацетиленовые соединения. Больман (Die natürlich vorkommenden Polyacetylen-Verbindungen. Bohlmann F.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 14—15, 389—394 (нем.)

Обзор свыше 30 природных ацетиленовых (преимущественно полиацетиленовых) соединений C_8 — C_{18} (в т. ч. ряда антибиотиков), выделенных главным образом из растений семейства сложноцветных, а также — некоторых зонтичных, грибов и бактерий. Приведены УФ-спектры и литература. В. Н.

4012. Структура терреина. Гров (The structure of terrein Grove John Frederick), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4693—4694 (англ.)

Автор доказывает, что терреин (I) [оптически активный циклич. кетоспирт, продуцируемый *Penicillium raistrickii*, т. пл. 127° (из бзл.), $[\alpha]_D^{19}$ +192° (*c* 0,2035, вода)] имеет строение 4,5-диокси-3-пропенилциклопентен-2-она-1, поскольку в УФ-спектре поглощения I имеются полосы с $\lambda_{макс}$ (в сп.) 276 *мμ* (ε 25 000), $\lambda_{макс}$ (вода), 282,5 *мμ* (ε 26 500), обусловленные наличием диеноновой системы. В ИК-спектре I (в хлф.) обнаружены частоты двойных связей в области 1703 *см*$^{-1}$ ($\Delta^{\alpha,\beta}$-циклопентенон) и 1639 *см*$^{-1}$ (сопряженная связь C:C); в парафиновом масле наблюдались полосы 3390 (OH), 3215 (связанная группа OH), 1697 и 1636 *см*$^{-1}$. I с избытком малеинового ангидрида (в кипящем бзл.) образует 1 : 1 аддукт (определен по титрованию избыточной малеиновой к-ты). Автор полагает, что его данные о структуре I исправляют структурную ф-лу, предложенную ранее (Glutterbuck и др., Biochem. J., 1937, 31, 987). Л. С.

4013. Строение фенолов, выделенных из смол, и их биогенетическая взаимосвязь. XVIII. Превращение α-конидендрина в гальбулин. Карнмальм (Constitution of resin phenols and their biogenetic relations. XVIII. Conversion of α-conidendrin to galbulin. Carnmalm Bernt), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1827—1829 (англ.)

При хроматографировании на бумаге было обнаружено, что гваяковая смола содержит ряд неизвестных соединений, часть из которых является, повидимому, лигнанами. С целью исследования этих соединений проведено восстановление диметилового эфира α-конидендрина (I) и диметилового эфира β-конидендрина (II) при помощи $LiAlH_4$ в ранее описанные диолы (см. предыдущее сообщение. РЖХим, 1955, 31786), превращение их в *n*-толуолсульфокислые эфиры и восстановление последних при помощи $LiAlH_4$. Продукт, полученный таким путем из I (III), оказался идентичным с гальбулином — новым лигнаном, выделенным из *Himantandra baccata* Bail. Строение III и его β-изомера было подтверждено каталитич. дегидрированием в диметиловый эфир дегидрогваяретовой к-ты (IV). 2 *г* диола (продукт восстановления I) в 30 *мл* пиридина обрабатывают 6 *г* хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты и получают эфир α-диола *n*-толуолсульфокислоты (V), выход 2,8 *г*, т. пл. 158,5—159,5° (из сп.) $[\alpha]_D^{20}$+4,1° (*c* 1,95; хлф.). Из 2 *г* диола (из II) аналогичным путем получают эфир β-диола и *n*-толуолсульфокислоты (VI), выход 2,9 *г*, т. пл. 117,5—118,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$+53,8° (*c* 1,80; хлф.). 1 *г* V в 20 *мл* абс. C_6H_6 восстанавливают нагреванием 1 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* абс. эфира и получают III, выход 0,45 *г* т. пл. 129,5—130,5 (из CH_3OH) $[\alpha]_D^{20}$ — 7,6° (*c* 2,6; хлф.); из VI получен аналогичным способом продукт с т. пл. 85—85,5 (из CH_3OH) $[n]_D^{20}$+45° (*c* 2,0; хлф.). 100 *мг* III кипятят с Pd/C (10%, 25 *мг*) в 1 *мл* диэтиленгликоля) и получают 90 *мг* IV, т. пл. 176—177° (из лед. CH_3COOH). Л. П.

4014. Исправления к статье «Фталевые альдегиды и родственные им соединения. Часть III. Синтез дезоксигладиолевой кислоты и опыты по изучению строения дигидрогладиолевой кислоты». Браун, Ньюболд (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and title-pages (англ.)

К РЖХим, 1955, 26361

4015. Рацемизация усниновой кислоты. Сторк (The racemization of usnic acid. Stork Gilbert), Chemistry and Industry, 1955, № 29, 915—916 (англ.)

Для объяснения легкости рацемизации и других превращений усниновой к-ты (I) допускается, что I в результате размыкания 6-членного кольца образует в условиях р-ций изомерный ей кетен(II), который и участвует в дальнейших превращениях. В. Н.

См. также: Терпены 4771, 4854. Стероиды 5014, 5058—5062; 1231Бх, 1244Бх, 1256Бх, 1257Бх, 1397Бх, 1478Бх. Алкалоиды 1392—1394Бх. Витамины 994Бх, 1006Бх, 1039Бх, 1251Бх, 1253Бх. 1287Бх. Антибиотики 5072, 5075; 1300Бх, 1305Бх. Аминокислоты и белки 3640, 4834, 4835, 5056; 992Бх, 1052Бх,1053Бх, 1064—1067Бх. Др. природн. в-ва 991Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

4016. Картины рентгеновского рассеяния под малыми углами от коллагена. Уэртингтон, Томлин (Small-angle X-ray diffraction patterns of collagen. Worthington C. R., Tomlin S. G.), Nature, 1955, **175**, № 4462, 811 (англ.)

Получены диффракционные картины рассеяния под малыми углами от волокна коллагена вакуумно-сухого (КС) и влажного (КВ) и определены интенсивности соответствующие 25 порядкам для КВ и 23 — для КС. Большой период для КС равен 635 А и для КВ 670А. Интересная черта диффракционных картин — появление относительно сильных рефлексов для 19 и 20 порядков отражения для КС и для 20 и 21 порядка для КВ. Авторы полагают, что распределение электронной плотности имеет заметный максимум в области 31—34 А с центром при 32,8 А, откуда следует, что хотя

большие периоды коллагена могут заметно изменяться, имеется постоянная структурная единица, протяженностью ~ 32,8 А. Обработка $AgNO_3$ заметно изменяет картину рассеяния, в то время как обработка $(CH_3COO)_2Pb$ не вносит изменений в рассеяние. Дифракционная картина изменяется также и при обработке волокон р-ром J_2 в NaJ. Ю. Л.

4017. О растворах линейных полиэлектролитов. Осава, Имаи (Note on solutions of linear polyelectrolyte molecules. Oosawa Fumio, Imai Nobuhisa), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2084—2085 (англ.)

Предложен простой метод рассмотрения р-ров полиэлектролитов, основанный на принципе хим. равновесий. При этом принимается, что р-р объема V содержит N молекул полиэлектролита и I молекул низкомолекулярной соли; каждая молекула полиэлектролита содержит n ионизированных групп с зарядом — e_0 и занимает объем v. Конц-ия противоионов, удерживаемых в этом объеме вследствие кулоновского притяжения, равна n_+/v, тогда как вне v их средняя конц-ия равна $[I+(n-n_+)N]/(V-N_v)$. Разность потенциалов внутри и вне объема v приблизительно равна $(n^*e_0/DkTa)$, где D — диэлектрич. постоянная, $a=(3v/4\pi)^{1/3}$, $n^*=n-n_++n_-$ (n — число коионов в v). Поэтому в условиях равновесия $n_+/v=[I+(n-n_+)N]/(V-N_v)\exp(n^*e_0^2/DkTa)$; $n_-/v=[I-n-N]/(V-N_v)\times\exp(-n^*e_0^2/DkTa)$. Все основные свойства р-ров полиэлектролитов могут быть выведены из этих ур-ний. В дальнейшем авторы анализируют эти свойства, а также характер сил, действующих между макромолекулами, получая выражения, аналогичные полученным другими авторами и другими методами и согласующиеся с эксперим. данными. С. Ф.

4018. Молекулярновесовые распределения бензилцеллюлозы. Рой (Molecular weight distribution of benzylcellulose. Roy Hitendra Bhusan), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 9, 677—682 (англ.)

Изучены молекулярно-весовые распределения бензилцеллюлозы (I), приготовленной двумя способами: а) Methods of Cellulose Chemistry, Champman and Hall, Ltd, London, 1947) и б) Nakashima, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1929, **32**, 10B с двумя модификациями: 1) проведением р-ции обработанной щелочью целлюлозы с хлористым бензилом в атмосфере N_2, 2) проведением обработки целлюлозы хлористым бензилом при 140° в присутствии разбавителя — толуола. Фракционирование I по мол. весам произведено путем осаждения из р-ра в $CHCl_3$ этиловым спиртом, причем узость фракций контролировалась нефелометрически. Мол. вес M каждой фракции определялся вискозиметрически. Хим. состав фракций I одинаков: С 69%, Н 6,3%. Кривые распределения $dG/dM=f(M)$ (G — процент растворимого полимера) имеют острый максимум для I, полученного по способу а), при $M=6\cdot10^3$, а для I, полученного по способу б), при $M=30\cdot10^3$. Кроме того, кривая распределения для случая б) меняется в зависимости от условий проведения процесса. При фракционировании I из бензольно-спиртовой смеси бензином получены вполне устойчивые гомог. фракции, но с пиками на кривой распределения при 17 000 и 30 000. Этот же образец, фракционированный из $CHCl_3$ спиртом, имел один пик при 15 000. В. К.

4019. Исследование молекулярновесовых распределений полимеров с помощью ультрацентрифуги. Бреслер С. Е., Френкель С. Я., Ж. техн. физики, 1953, **23**, № 9, 1502—1520

Предложен метод исследования молекулярновесовых распределений полимеров, основанный на комбинации фракционирования и седиментации в ультрацентрифуге. Исходный полимер предварительно разбивается на ряд достаточно узких фракций, полидисперсность которых исследуется методом седиментационных скоростей. Считая, что наиболее вероятное распределение (численное) по мол. весам для узкой фракции описывается гауссовой фракцией, авторы доказывают: 1) численные распределения по константам седиментации (s) и диффузии, а также эксперим. диаграммы (распределения в радиальном направлении кюветы ультрацентрифуги) описываются гауссовыми функциями; 2) различные средние веса таких фракций должны приблизительно совпадать; 3) в первом приближении весовые распределения по мол. весам, константам седиментации и т. д. должны быть гауссовыми, с теми же значениями стандартных отклонений, что и у численных распределений; 4) диффузия компонентов относительно центроидной координаты вносит дополнительное расширение в седиментационную диаграмму, но форма ее остается гауссовой. Эти теоремы представляют собой сущность так называемого метода эквивалентных гауссовых распределений, позволяющего произвести численный расчет стандартных отклонений по данным опыта. Истинное распределение по константам седиментации при этом заменяется эквивалентным ему гауссовым распределением и стандартное отклонение этого распределения σ непосредственно вычисляется по стандартным отклонениям седиментационных диаграмм. Основная ф-ла метода имеет при этом вид: $M_2^0=(x_m\omega^2t\sigma)^2+2D_wt$, где M_2^0 — дисперсия седиментационной диаграммы, x_m — расстояние максимума этой диаграммы от оси вращения, ω — угловая скорость, t — время с момента образования седиментирующей границы, D_w — средневесовой коэфф. диффузии. σ находится путем графич. построения или непосредственной подстановкой D_w. Мол. веса фракции M определяются по ф-ле Сведберга, после чего строится график зависимости $\lg s$ от $\lg M$, из которого находится показатель α в ф-ле $s=AM^{1-\alpha}$, необходимый для расчета стандартного отклонения μ распределения данной фракции по мол. весам. Соответствующая ф-ла имеет вид: $\mu=\sigma(M_w/s_w)(1-\alpha)^{-1}$, где M_w и s_w — средневесовые значения M и s. После того, как получены значения μ для всех фракций, их функции распределения, с учетом весовых долей, могут быть графически просуммированы, что даст исходное молекулярновесовое распределение полимера в целом. Рассмотрены способы исключения концентрационных эффектов, позволяющие значительно сократить эксперим. процедуру. С. Ф.

4020. Распределение заряженных полимеров при равновесии в центробежном поле. Джонсон, Краус, Скатчард (Distribution of charged polymers at equilibrium in a centrifugal field. Johnson James S., Kraus Kurt A., Scatchard George), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 11, 1034—1039 (англ.)

Теория седиментационного равновесия полиэлектролитов (Svedberg T., Pedersen K. O., The Ultrcentrifuge, Oxford, 1940; Lamm O., Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., 1944, **17A**, № 25) дополнена для случая больших отношений заряд : мол. вес. Рассматривается система, состоящая из р-рителя, полимера и «поддерживающего электролита» при следующих ограничениях: 1. Полиэлектролит PX_z диссоциирует на полимерный катион P^{z+} и z анионов X; заряд z не меняется в течение опыта. 2. Полимер монодисперсен. 3. Парц. уд. объемы PX_z и поддерживающего электролита BX постоянны. 4. Плотность р-ра постоянна. 5. Произведения коэфф. активности всех компонентов постоянны. Аналогично

рассматривается 4-компонентная система с двумя поддерживающими электролитами. Даны ф-лы для расчета степени полимеризации 3- и 4-компонентных систем. С. Ф.

4021. **Аномальная вязкость разбавленных водных растворов Na-соли карбоксиметилцеллюлозы. Фудзита, Хомма** (Non-newtonian viscosities in dilute aqueous soluttions of sodium-carboxymethylcellulose. Fujita Hiroshi, Homma Terutake), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 79, 277—295 (англ.; резюме франц., нем.)

Определена приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ разб. водн. р-ров Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (I) в присутствии различных кол-в NaCl. В р-рах I в чистой воде получаются кривые, показывающие резкое возрастание $\eta_{уд}/c$ с уменьшением c. С ростом конц-ии NaCl величина $\eta_{уд}/c$ уменьшается и кривая, характеризующая зависимость $\eta_{уд}/c - c$, выпрямляется. При конц-иях NaCl выше 0,01 *M* кривые превращаются в прямые, несколько поднимающиеся с ростом конц-ии I в р-ре. Эта зависимость объясняется ионными взаимодействиями и выпрямлением макромолекул в р-рах. Константа k' ур-ния Хаггинса растет прямо пропорционально обратной величине ионной силы р-ра. Величины $\eta_{уд}/c$ в разб., особенно в чисто водн. р-рах или в р-рах, содержащих мало NaCl, зависят также от усилия сдвига *G*, причем зависимость $\eta_{уд}/c$ от *G* выражается кривой, имеющей различную форму в зависимости от конц-ии I и NaCl в р-ре. С ростом конц-ии I наклон кривых $\eta_{уд}/c - G$ увеличивается. Характеристич. вязкость не зависит от величин *G*. А. П.

4022. **О растворах целлюлозы в тетраэтилгидроокиси аммония. Крессиг, Зиферт** (Über Lösungen von Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd. Krässig H., Siefert E.), Makromolek. Chem., 1954, 14, № 1, 1—14 (нем.; резюме англ.)

Исследована вязкость р-ров целлюлозы (I) (линтерами, древесная целлюлоза) в медноаммиачном р-ре (II) и в водном р-ре тетраэтилгидроокиси аммония (III). I растворяется до молярной дисперсности только в области конц-ий III от 2 до 2,7 н. В этой области вязкость р-ров I не зависит от конц-ии III. В опытах применялся 2,3 н. р-р III. Для р-ров II и III найдена линейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от конц-ии I. Предельное значение вязкости (Z_η) найдено по расчету (Schulz G. V., Elaschke F., J. prakt. Chem., 1941, 158, 130). Так как в области растворения отношение $Z_{\eta(III)}/Z_{\eta(II)}$ не зависит от конц-ии и величины молекул I и от конц-ии III, то сделан вывод об одинаковом состоянии р-ров I в II и в III. Связь между мол. весом и вязкостью р-ров в II и в III выражается штаудингеровским законом вязкости. K_m равно для III $5{,}8 \cdot 10^{-4}$, для II $4{,}3 \cdot 10^{-4}$. Молекулярная дисперсность р-ров I в III доказывается незначительным изменением вязкости при различных температурах и независимостью отношений $Z_{\eta(40°)}/Z_{\eta(20°)}$ и $Z_{\eta(60°)}/Z_{\eta(20°)}$ от молекулярного веса. Отмечается высокая устойчивость растворов I в III по отношению к O_2 и к воздуху. Р. К.

4023. **Вязкость водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы при больших разведениях. Фудзита, Хомма** (Viscosity behavior of sodium carboxy methyl cellulose in water at high dilutions. Fujita Hiroshi, Homma Terutake), J. Colloid. Sci., 1954, 9, № 6, 591—601 (англ.)

Исследована вязкость при 25° водн. р-ров образцов Na-карбоксиметилцеллюлозы средней степени полимеризации 180—1050 и степени этерификации 0,6—0,7. Для образцов степени полимеризации 180 и 320 $\eta_{уд}/c$ сначала возрастает с уменьшением конц-ии *c*, достигает максимума при $c = 0{,}005$ *г/дцл.* и затем резко падает. При степени полимеризации 760 и 1050 $\eta_{уд}/c$ в области $c = 0{,}03$—$0{,}01$ *г/дцл* остается приблизительно постоянной и затем также падает. Для объяснения полученных данных авторы предлагают учитывать эффекты, связанные с междуионным взаимодействием при больших разведениях (взаимодействие полииона с полиионом или с противоионом). На основании обсуждения результатов в сопоставлении с аналогичными данными на других полиэлектролитах (РЖХим, 1955, 3580) сделан вывод о большой роли междуионных взаимодействий, которые определяют вязкостное поведение р-ров полиэлектролитов в чистой воде в отсутствие посторонних солей при очень низких конц-иях. Ю. Л.

4024. **Разделение на фазы растворов виниловых полимеров. Керн, Слоком** (Phase separation in solutions of vinyl polymers. Kern R. J., Slocombe R. J.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 79, 183—192 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследованы факторы, определяющие образование двух и более фаз в р-рах двух или нескольких виниловых полимеров в общем р-рителе. Разделение на фазы, имеющее место при центрифугировании р-ров, наблюдалось авторами более чем на 20 различных системах, причем даже в тех случаях, когда полимерные пары были очень близки друг к другу химически, напр. полиметилакрилат — полиэтилакрилат. Явление расслаивания не ограничивается образованием двух фаз. Поливинилацетат, полистирол, поли-2-метил-5-винилпиридин и полиметилвинилкетон в диоксане образуют четырехфазную систему. Связь между расслаиванием и хим. природой полимера не обнаружена. Расслаивание р-ра начинается тогда, когда общая конц-ия растворенных в-в превышает предельное значение. Выше этого значения начинается образование второй фазы, объем которой с дальнейшим ростом конц-ии сначала возрастает и затем остается постоянным. Относительные объемы фаз расслоившегося р-ра зависят от весового отношения кол-в растворенных в-в. При понижении т-ры нижний предел конц-ии, при которой начинается расслаивание, понижается. Величина предельной конц-ии изменяется с изменением р-рителя. При изменении р-рителя в ряде случаев наблюдается инверсия фаз. Так в случае р-ра поливинилацетата и полиметилвинилкетона в ацетоне в верхнем слое находится последний, а для р-ра в этилацетате — первый. Явление инверсии при переходе от одного р-рителя к другому указывает, по мнению авторов, на то, что имеет место взаимодействие полимеров с р-рителем с образованием сольватных слоев. Различную сольватацию молекул полимера в р-ре авторы рассматривают как одну из причин, приводящих к расслоению системы на две фазы, предполагая различие в плотностях сольватированных молекул. Влияние мол. веса полимеров сводится к более полному разделению образцов и понижению предельной конц-ии для образцов большего мол. веса. Несмешиваемость полимеров в р-рах авторы объясняют очень малой энтропией смешения (по расчету близка к нулю). Поскольку при расслоении свободная энергия имеет положительное значение, то, принимая изменение энтропии за малую положительную величину изменение теплосодержания также величина положительная. Авторы объясняют это более сильным взаимодействием молекулы полимера с себе подобными, чем с «чужими» молекулами. С учетом этих предположений развиты представления о механизме образования фаз. Ю. Л.

4025. **Исследование строения туницина. Крессиг** (Untersuchungen zur Konstitution des Tunicins.

Krässig H.), Makromolek. Chem., 1954, **13**, № 1, 21—29 (нем.; резюме англ.)

Туницин (I) получался из измельченных покровных оболочек *Phallusia mammillata Cuvier* путем обработки сначала р-ром $NaClO_2$ (с добавкой пиридина) в течение 7 дней, затем 2%-ным р-ром NaOH при 90° в атмосфере N_2 в течение 4 дней, промывки водой и метанолом, высушивания в вакууме при 40°. Данные хим. анализа соответствовали составу целлюлозы со степенью полимеризации (СП) 3400—4000. При гидролизе 1,0 н. HCl в течение 15—720 мин. получены полимергомологи I со СП от 700 до 2100. Измерение вязкости их в медноаммиачном р-ре показало, что связь между величиной мол. веса и вязкостью аналогична этой связи у целлюлоз растительного происхождения. На основании определения мол. веса полимераналогичных нитратов I по осмотич. способу для р-ров I в медноаммиачном р-ре K_m найдена равной $5{,}0 \cdot 10^{-4}$. Для р-ров нитратов этих полимергомологов (12,7% N) в ацетоне $K_m = 11{,}0 \cdot 10^{-4}$. Найденная для I и его нитратов зависимость вязкости от мол. веса указывает на линейное строение молекулы I, как и для растительных целлюлоз (Husemann E., Schulz G. V., Z. phys. Chem., 1942, B52,1). Исследование функции распределения фракций нитратов I со средней СП 1200 показало, что максимумы наблюдаются в областях СП, приблизительно равных 500, 1000, 2000. Высказано предположение, что в I, как это имеет место и для целлюлозы, через каждые примерно 500 структурных единиц встречаются связи, которые чувствительнее к гидролизу, чем нормальные β-глюкозидные связи. Р. К.

4026. Рассеяние света кристаллизующимися полимерами. Прайс (Light scattering from crystallizing polymers. Price Fraser P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 191—192 (англ.)

Начальная стадия кристаллизации полихлортрифторэтилена исследована методом светорассеяния. Величина асимметрии светорассеяния (*D*), связанная по теории Дебая (Debye P., J. Phys. Chem., 1947, **51**, 18) со средним квадратичным радиусом ρ^2 рассеивающей области, уменьшается при данной т-ре с увеличением времени кристаллизации. Уменьшение *D* указывает на уменьшение средних размеров рассеивающих свет кристаллич. областей в течение процесса кристаллизации. Результаты объясняются на основании механизма кристаллизации полимеров, развитого ранее (Dole M. и др., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 781). Показано, что размер рассеивающих свет областей лежит в пределах 0,4—0,7μ. Ю. Л.

4027. Термодинамика кристаллизации высокополимеров. Натуральный каучук. Робертс, Манделкерн (Thermodynamics of crystallization in high polymers: Natural rubber. Roberts Donald E., Mandelkern Leo), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 781—786 (англ.)

Для того чтобы установить, существует ли равновесная т-ра плавления ($T^0_{пл}$) НК как термодинамич. величина, исследована дилатометрич. методом зависимость уд. объема от т-ры для трех образцов НК — нефракционированного и фракций молекулярного веса 119 000 и 280 000. Опыты проводились при нагревании образцов со скоростью 1° за 12—48 часа. Исследованные образцы подвергались кристаллизации при т-рах — 18,0; +48 и +14°. Т-ра плавления, определяемая как точка перегиба на кривых зависимости уд. объема от т-ры в пределах ошибки эксперимента, оказалась не зависящей от т-ры кристаллизации и равной ~22°. Для образца, закристаллизованного при +14°, $T^0_{пл}$ была найдена равной 28°, что, по мнению авторов, объясняется большей совершенностью кристаллич. областей, достигаемой при более медленной кристаллизации. Поэтому т-ру 28° авторы принимают за равновесную т-ру плавления НК. Рассматривая полученную т-ру как термодинамич. величину, авторы определили понижение т-ры плавления НК, вызываемое присутствием низкомолекулярных в-в. Были исследованы смеси НК с метилолеатом, *н*-додеканом и *н*-тетрадеканом в интервале объемных долей р-рителя от 0,10 до 0,40. Из полученных данных на основании ур-ния Флори (РЖХим, 1954, 42811) была определена теплота плавления НК, равная 15,3±0,5 *кал/г* и вычислена энтропия плавления 3,46 *кал* на 1 звено. Используя полученные значения и комбинируя их с рядом литературных данных, была оценена степень кристалличности исследованных образцов, которая оказалась равной 0,262. Применением ур-ния Клапейрона — Клаузиуса найдено изменение т-ры плавления с изменением гидростатич. давления, равное 0,0465 *град/атм*. В свете полученных данных рассмотрена зависимость напряжения от деформации и т-ры при растяжении каучуков и сделан вывод, что изменение внутренней энергии НК при больших удлинениях обусловлено процессами кристаллизации. Ю. Л.

4028. О фазовом состоянии гидратцеллюлозных пленок. Каргин В. А., Карпов В. Л., Липатов Ю. С., Маркова Г. С., Корецкая Т. А., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 707—709

Исследованы электронами 90 *кэв* препараты гидратцеллюлозы (I), полученные из медноаммиачного р-ра отбеленного хлопка, денитрацией коллоксилина и омылением ацетилцеллюлозы. В отличие от данных Зайдес и Стояновой-Синицкой (РЖХим, 1954, 26880), которые получили на электронограммах резкие диффракционные линии, истолкованные ими как доказательство кристалличности препаратов I, авторы наблюдали на электронограммах только три диффузных гало. В случае загрязненных препаратов (контроль осуществлялся электронномикроскопически) на электронограммах наблюдались резкие линии, обусловленные наличием загрязнений. Авторы считают, что аморфность пленок I не вызывает сомнений и объясняют появление картин с резкими линиями при исследовании I в ряде работ наличием загрязнений. Ю. Л.

4029. Взаимодействие полидиметилсилоксанов с агентами, вызывающими набухание. Бьюк (Interaction of plydimethylsiloxanes with swelling agents. Bueche A. M.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 97—103 (англ., резюме франц., нем.)

Исследовано при 25° набухание сшитого высокомолекулярного полидиметилсилоксана (I) (мол. вес по светорассеянию 780 000) в ряде силоксановых жидкостей, содержащих от 5 до 11 атомов Si в 1 молекуле (криоскопич. мол. вес от 422 до 875). По ур-нию для равновесного набухания сшитого полимера (Flory P. J., Rehner J., J. Chem. Phys. 1943, **11**, 521) определен параметр взаимодействия χ_1, имеющий для исследованных жидкостей значения в пределах от 0,19 до 0,25%. Из литературных данных (Wilcock D. F., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 691) вычислен параметр растворимости δ_1 силоксановых жидкостей в зависимости от мол. веса и показано, что δ_1 возрастает с уменьшением его. Оценен также параметр растворимости δ_2 полимера при помощи полуэмпирического ур-ния: $\chi_1 = \chi_s + KV_1(\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$, где V_1 — молярный объем растворителя, K — константа и χ_s — член, зависящий от энтропии смещения. Путем сопоставления с различными данными, имеющимися в литературе, установлено, что значение параметра δ_2 зависит от агента, вызывающего набухание, и от метода определения δ_2, колеблясь в пределах от 7,7 до 5,3. Ю. Л.

4030. Диэлектрическое поведение смешанных высокополимерных систем. I. Бренс, Мюллер (Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme. I. Broens O., Müller F. H.), Kolloid-Z. 1955, **140**, № 2/3, 121—149 (нем.)

Исследованы смеси поливинилацетат-дифенилметан и полистирол-бензилбензоат различного состава. Диэлектрич. постоянные и диэлектрич. потери ($tg\delta$) определены при т-рах от—50 до 150° и при частотах ν от 177,8 *гц* до 316,2 *кгц* ($lg\nu$ от 2,25 до 5,50). Приведен обширный эксперим. материал по электрич. свойствам изученных смесей. Определены также показатели преломления и плотности смесей в зависимости от т-ры. Подробно описаны применявшиеся схемы измерений и их расчет. На конкретных схемах измерений проведена оценка ошибок измерений; относительная ошибка в определении диэлектрич. постоянных составляет для двух примененных схем измерения 0,98% и 2,16%, ошибка в определении $tg\delta$ соответственно равна 0,315 и 1,79%. Проведено феноменологич. рассмотрение возможности описания диэлектрич. свойств исследованных систем с применением только одного времени релаксации и с применением набора времен. Ю. Л.

4031. Влияние молекулярного веса на механические свойства кристаллических полимеров. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. физ. хим., 1955, 29, № 3, 469—475

Исследовано влияние мол. веса (26 500 и 5000) на механич. свойства полиэтилена (ПЭ). Методом исследования являлось одноосное растяжение при 20°. Образцы ПЭ готовились путем термодеструкции исходного ПЭ в среде вазелинового масла в присутствии и в отсутствие воздуха. Вид кривых зависимости усилия от удлинения для различных образцов одного мол. веса различен, что связано, как полагают авторы, со степенью разветвленности. Рост разветвленности снижает степень кристалличности полимера и его модуль упругости, а следовательно, и высоту горизонтальной площадки на кривой усилие — удлинение. По мере уменьшения разветвленности кривые стремятся к верхнему пределу, который представляет кривую, характерную для линейного полимера. Поэтому для оценки влияния мол. веса сравнивались лишь предельные кривые с наибольшей высотой горизонтальной площадки. Предельные кривые ПЭ различных мол. весов практически накладываются друг на друга, отличаясь лишь протяженностью кривой по оси удлинений, т. е. положением точки разрыва. Эта кривая названа авторами характеристической. Совпадение кривых образцов различного мол. веса с характеристич. кривой указывает на то, что даже самые низкомолекулярные образцы обладают высоким начальным модулем упругости, определяемым природой полимерных кристаллов. Аналогичная картина наблюдалась также при исследовании деформации смешанных полиамидов. Исследование трех групп ПЭ, полученных полимеризацией в различных условиях, показало, что в пределах каждой группы графики зависимости удлинения от усилия совпадают с характеристич. кривой, но различаются по протяженности по оси удлинений; для каждой из трех групп обнаружена своя зависимость протяженности кривой от мол. веса. Различные протяженности кривых у полимеров одного мол. веса из трех разных групп авторы объясняют возможностью возникновения различных пространственных связей, возникающих в ПЭ при его охлаждении из расплава и при хранении. На основании полученных данных авторы делают вывод о наличии у линейных кристаллических полимеров в полимергомологическом ряду характеристич. зависимости усилия от удлинения, причем снижение мол. веса приводит к уменьшению разрывных удлинений. Авторы считают, что механич. свойства полимерных кристаллов, размеры которых малы по сравнению с длиной цепи, не зависят от мол. веса, разрывные же характеристики определяются мол. весами, поскольку взаимная связь между кристаллами определяется длиной цепи. В свете развитых представлений рассмотрен вопрос о т-ре хрупкости кристаллич. полимеров и связи ее с мол. весами, а также вопрос об условиях ориентации полимеров различных мол. весов. Ю. Л.

4032. Температурная зависимость релаксации механических и электрических свойств полимеров. Вильямс (The temperature dependence of mechanical and electrical relaxations in polymers. Williams Malcolm L.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, 95—96 (англ.)

Исследована температурная зависимость механич. свойств при динамич. деформации, релаксации напряжения, вязкого течения и диэлектрич. свойств 17 индивидуальных полимеров и смесей. Проанализированы отношения (K_T) значений каждого из этих свойств при т-ре T к его значению при произвольно выбранной т-ре T_0 (взято $T_0 = 298°$K). Установлено, что для каждой системы имеется характеристич. т-ра T_s и что зависимость K_T от разности $T - T_s$ одинакова для всех перечисленных свойств и всех исследованных систем. T_s приблизительно на 50° выше т-ры стеклования, определенной по термич. расширению полимера. Л. Н.

4033. Кинетическая интерпретация реологического поведения высокополимеров. Фурукава (A kinetic interpretation of the rheological behavior of high polymers. Furukawa Junji), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 193—202 (англ.; резюме франц., нем.)

Предложена теория вязко-упругого поведения высокополимеров, основанная на введении лабильной сетки, образованной межмолекулярными силами. Реологич. поведение образца объясняется изменением числа сшивок, обусловленным тепловым движением и внешним напряжением. Тогда, в соответствии с обычной теорией упругости полимеров, упругая сила в образце равна $S = \nu kTA'(\lambda - \lambda^{-2})$, где ν — число сшивок в единице объема, λ — относительная длина цепи в образце, A' — «исправленная» площадь сечения, не включающая изменение сечения из-за высокоэластич. деформации. Пренебрегая членом λ^{-2} и пользуясь тем, что $\alpha / \lambda = A_0 / A'$ (α — относительная длина образца, A_0 — начальное сечение), автор получает ур-ние $S = \nu kT\alpha A'^2/A_0$. Предполагается, что ν подчиняется кинетич. ур-нию первого порядка $d\nu / dt = -k'\nu + k(N_0 - \nu)$, где константы скоростей рекомбинации и разделения сегментов k и k' изменяются при наложении на образцы внешнего напряжения S в соответствии с теорией Эйринга: $k_S = k \cdot \exp(-SD^3 / 2\nu kT)$, $k'_S = k' \exp(+SD^3 / 2\nu kT)$ (D — диаметр сегмента). Указанные ур-ния применены к рассмотрению следующих случаев: запаздывание деформации при постоянном напряжении, релаксация напряжения при постоянной деформации, упругость в момент начала деформации, вязкость при установившемся течении. Рассмотрено также влияние пластификации на упругость и вязкость полимера. Указанным путем получен ряд эмпирич. ур-ний: ур-ния четырехэлементной модели для зависимостей $\alpha = \alpha(t)$ при $S = \text{const}$ и $S = S(t)$ при $\alpha = \text{const}$, ур-ние для температурной зависимости модуля упругости (Dienes G. J., Dexter F. D., Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 2319), ур-ние для структурной вязкости (Rabinovitch B., Z. Phys. Chem., 1929, A145, 1; 1933; A166, 257) и др. О. П.

4034. Взаимодействие, возникающее между двумя телами, погруженными в высокомолекулярный раствор. Асакура, Осава (巨大分子溶液中の2物體間に働く相互作用. 朝倉昌, 大澤文

夫)，科學, Кагаку, 1954, **24**, № 6, 307 (япон.); Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12513g

Между двумя телами, погруженными в высокомолекулярный р-р, повидимому, возникает взаимодействие вследствие специфики среды. Рассмотрены 3 случая: 1) две большие параллельные пластинки, погруженные в р-р жестких макромолекул; 2) две параллельные пластинки в р-ре тонких стержневидных макромолекул длиной l, где l^2 значительно меньше площади пластинок и 3) два сферич. тела в р-ре жестких сферич. макромолекул. Такие силы оказывают большое влияние на поведение суспензированных частиц и, возможно, играют важную роль в проблемах биофизики. С. Щ.

4035. Полимеризация винилацетата при низких температурах. Бернетт, Джордж, Мелвилл (Polymerization of vinyl acetate at low temperatures. Burnett G. M., George M. H., Melville H. W.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 81, 31—44 (англ.; резюме франц., нем.)

При фотополимеризации винилацетата при —25 и —38° (сенсибилизатор — динитрил азодиизомасляной к-ты (I)) наблюдаются те же закономерности, что и при проведении р-ции при более высоких т-рах (27°); полная энергия активации равна 6,4 *ккал/моль*. При понижении т-ры полимеризации осмотич. мол. веса образующихся полимеров сначала возрастают, проходят через максимум при + 6°, после чего снова падают. Линейная зависимость между мол. весом и среднеквадратичным расстоянием между концами цепи (определенным методом светорассеяния), свидетельствующая о линейном строении полимерной молекулы, соблюдается только в случае полимеров, полученных при т-ре ниже —30°. На меньшую степень разветвленности полимеров, полученных при низких т-рах, указывает также и уменьшение константы μ в ур-нии Хаггинса при понижении т-ры полимеризации. Определение активности полимера, полученного при фотополимеризации под действием I, содержащего радиоактивный изотоп углерода C^{14}, показало увеличение содержания «осколков» инициатора в полимерных молекулах при понижении т-ры полимеризации (от 1,6 до 6), что, возможно, связано с внедрением в полимер метакрилонитрильных групп, образовавшихся при диспропорционировании радикалов, возникших при распаде I. А. П.

4036. Четвертичная соль анилина как инициатор для виниловой полимеризации. Фуэно, Цурута, Фурукава (Quaternary anilinium salt as an initiator for vinyl polymerization. Fueno Takayuki, Tsuruta Teiji, Furukawa Junji), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 594—595 (англ.)

Смесь диметиланилина (I) и бензилхлорида (II) инициирует полимеризацию метилметакрилата в атмосфере N_2. Еще более эффективным инициатором является четвертичная соль диметилбензилфениламмоний хлорид. Пара-замещение II (при инициировании бинарной смесью) электронодонорными заместителями увеличивает скорость полимеризации, электроноакцепторные заместители оказывают обратное действие. Смесь I + +II не инициирует полимеризации метилакрилата, винилацетата и стирола. Л. Я.

4037. Совместная полимеризация по карбанионному и радикальному механизмам. Данли, Кей (Copolymerization by carbanion and radical mechanisms. Dannley Ralph L., Kay Edward L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1046—1048 (англ.)

Определен состав полимеров, образующихся при совместной полимеризации стирола и метилметакрилата под действием металл. Na, и Na-органич. соединений и перекисей. Найдено следующее содержание стирола в полимерах (в зависимости от примененного катализатора или инициатора): Na 0,6 ∓ 0,1%, $(C_6H_5)_3CNa$ 0,80—2,79%, $(C_6H_5COO)_2$ 50, 19% $(n\text{-}ClC_6H_4COO)_2$ 48,70% $(\textit{трет}\text{-}C_4H_9O)_2$ 49,04 ∓ 1,80%. Высказано предположение, что полимеризация под действием металл. Na протекает по карбанионному механизму. Предложена схема р-ций, протекающих при этом процессе. При передаче электрона от атома Na к молекуле мономера образуется ион-радикал $[\ddot{C}H_2 - \dot{C}(CH_3) - COOCH_3]^-$, возможно также присоединение второго электрона к этому иону-радикалу: $[\ddot{C}H_2 - \ddot{C}(CH_3) - COOCH_3]^{2-}$. Присоединение молекул мономера к образовавшемуся таким образом активному центру приводит к образованию полимерных продуктов следующего строения: $[CH_3 - OCO\dot{C}(CH_3) - CH_2 - CH_2 - \ddot{C}(CH_3) - COOCH_3]^-$ или $[CH_3 - OCO\ddot{C}(CH_3) - CH_2 - CH_2 - \ddot{C}(CH_3) - COOCH_3]^{2-}$. А. П.

4038. Некоторые особенности кинетики совместной каталитической полимеризации. Совместная полимеризация систем: изопрен—бутадиен, стирол — бутадиен. Гантмахер А. Р., Медведев С. С., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 2, 275—278

Проведено сравнительное изучение кинетики полимеризации в хлористом этиле в присутствии $SnCl_4$ систем изопрен (I) — бутадиен (II), стирол (III) —II и каждого из мономеров в отдельности. II в этих условиях не полимеризуется при 0° и 20°; раздельная полимеризация I и III протекает с ускорением. Добавление больших кол-в II к I увеличивает скорость инициирования I, добавление II к III понижает скорость инициирования III. Различие между скоростью инициирования при совместной полимеризации и суммой скоростей раздельного инициирования объясняется различной активностью комплексов $SnCl_4$ с мономерами в р-ции инициирования. А. Л.

4039. Реакционная способность акриловой кислоты при совместной полимеризации. Бурде (Réactivité de l'acide acrylique dans les copolymérisations. Bourdais Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 485—489 (франц.)

Исследована совместная полимеризация акриловой к-ты (I) и акрилата Na (II) с винилацетатом (III) в р-ре бензола или в водно-спиртовом р-ре при 70° и с акриламидом (IV) в водн. р-ре при 25°; инициаторы — перекись бензоила и $K_2S_2O_8$ + метабисульфит K. Из данных о составе полученных полимеров рассчитаны константы совместной полимеризации: I—III $r_1 = 10 \pm 1$, $r_2 = 0{,}01 \pm 0{,}003$, такие же значения получены и для системы II—III; I—IV $r_1 = 1{,}43 \pm 0{,}03$, $r_2 = 0{,}60 \pm 0{,}02$; II—IV $r_1 = 0{,}35 \pm 0{,}03$, $r_2 = 1{,}10 \pm 0{,}05$. Скорость полимеризации I+III в ~100 раз выше, чем II+III, что объясняется, по мнению автора, большей скоростью распада III с образованием ацетальдегида в случае системы II—III по сравнению с системой I—III. Скорости полимеризации I—IV и II—IV практически одинаковы при конц-иях I и II ~12,5—25%; увеличение конц-ии II в системе II—IV выше 25—50% приводит к резкому уменьшению скорости р-ции II+IV, что, повидимому, связано с меньшей реакционной способностью ионизированного акрилатного радикала по сравнению с неионизированным. А. П.

4040. Образование поперечных связей при полимеризации изопрена. Мортон, Кала, Пиирма (Crosslinking in isoprene polymerization. Morton Maurice, Cala J. A., Piirma Irja), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 167—182 (англ.; резюме нем., франц.)

Исследована кинетика эмульсионной полимеризации изопрена (I) при 60—80° (инициатор — K_2SO_8, эмуль-

гатор — К-соли жирных к-т. регулятор — смесь *трет*-додецилмеркаптанов) и определены характеристич. вязкости образующихся полимеров. Из полученных данных о кинетике расходования меркаптана в ходе р-ции, о глубине превращения в точке геля и о величине отношения мономер: полимер в полимерно-мономерных частицах (равного 0,97 при 60° и 0,82 при 80°) рассчитана величина отношения $k_x/k_p = 3{,}4\cdot10^{-5}$ и разности $E_x - E_p = 5$ *ккал/моль* (k_x, k_p и E_x, E_p — соответственно константы скоростей и энергии активации р-ции, приводящей к образованию поперечных связей и р-ции роста цепи). Полученные значения для k_x/k_p и $E_x - E_p$ сопоставлены с соответствующими значениями, найденными для бутадиена (Morton M. и др., J. Polymer. Sci., 1952, 8, 215). Высказано предположение, что меньшая скорость образования поперечных связей в случае I объясняется стерич. затруднениями при р-ции взаимодействия полимерного радикала с остаточными двойными связями молекулы полиизопрена. Расчетным путем показано, что скорость полимеризации в расчете на одну частицу для I в ~3 раза выше, чем для бутадиена. А. П.

4041. **Исследование кинетики полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора и эмульсиях.** **Шейнкер А. П., Медведев С. С.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 250—262

См. РЖХим, 1955, 31409. Л. Я.

4042. **Пиролиз полимеров α- и β-дейтеростиролов.** **Уолл, Браун, Харт** (Pyrolysis of α-and β-deuterostyrene polymers. Wall L. A., Brown D. W., Hart V. E.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 79, 157—166 (англ.; резюме франц., нем.)

Проведено сравнительное изучение пиролиза поли-α-дейтеростирола (I), поли-β-дейтеростирола (II) и полистирола (III) при 334—390° с целью оценки роли р-ции передачи цепи на основании изотопного эффекта при замещении водорода дейтерием. Сравнивались выходы мономеров (в % от разложенного полимера) и изменения мол. весов, рассчитанных из вискозиметрич. данных. Выходы мономеров: I 70,2%, II 42,2%, III 42,6%. Падение мол. веса при распаде I менее резкое, чем при распаде III, и соответствует уменьшению константы скорости межмолекулярной передачи в 2 раза. Скорости распада I и III одинаковы, II — в 3 раза больше. Принят цепной механизм распада, предложенный ранее, с учетом внутри- и межмолекулярной передачи цепей, последняя осуществляется путем отщепления атома H от полимерной цепи в β-положении по отношению к фенильной группе полистирола. При распаде I благодаря изотопному эффекту скорость передачи уменьшается в два раза, а скорость отщепления молекул мономера от полимерного радикала увеличивается на 60% по сравнению с III. При распаде II скорости обоих процессов увеличиваются на 60%, однако этим нельзя объяснить трехкратного увеличения общей скорости распада при неизменном механизме инициирования и обрыва цепей. Поэтому авторы считают совпадение выходов мономеров при пиролизе II и III, на основании которых производился подсчет констант, случайным. α-Дейтеростирол синтезирован из ацетофенона и $LiAlD_4$: $C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{LiAlD_4} C_6H_5CD(CH_3)O[LiAl] \xrightarrow[1/4]{+H_2O} C_6H_5CD(CH_3)OH \xrightarrow[J_2]{-H_2O} C_6H_5CD{=}CH_2$. β-дейтеростирол получен из β-стирилмагнийбромида гидролизом его окисью дейтерия: $C_6H_5CH{=}CHBr \xrightarrow{Mg} C_6H_5CH{=}CHMgBr \xrightarrow{D_2O} C_6H_5CH{=}CHD$. Т. Г.

4043. **Использование дейтерия при исследовании разветвленности полистирола.** **Уолл, Браун** (Use of deuterium to investigate extent of branching in polystyrene. Wall Leo A., Brown D. W.), J. Polymer Sci., 1954, 14, № 78, 513—520 (англ.; резюме франц., нем.)

Поли-α-дейтеростирол и поли-β-дейтеростирол получены полимеризацией соответствующих мономеров при 70° в отсутствие инициатора. Показано, что зависимость между мол. весами полимеров (определенными по светорассеянию в р-ре метилэтилкетона) и их характеристич. вязкостями может быть описана ур-нием, найденным для обычного полистирола, полученного при тех же самых условиях: $[\eta] = 1{,}7\cdot10^{-4} M^{0,69}$ (Outer P. и др., J. Chem. Phys., 1950, 18, 830), т. е. разветвленность обычных и дейтерированных полистиролов практически одинакова, в то время как можно было бы ожидать меньшей степени разветвленности в случае α-дейтерированных полимеров. Влияние изотопного эффекта на скорость р-ции передачи цепи проверено на примере полимеризации стирола в присутствии S-дейтеробутилмеркаптана (I) и обычного бутилмеркаптана (т-ра 60°) и показано, что скорость передачи через первое соединение в 4 раза ниже, чем через второе. Полученные результаты позволяют сделать вывод о крайне низкой разветвленности полистиролов, полученных при термич. полимеризации при 70°. α-Дейтеростирол был приготовлен дегидратацией карбинола, полученного восстановлением ацетофенона дейтеридом Li и Al; β-дейтеростирол — по р-ции Гриньяра из β-бромстирола. I получен гидролизом меркаптида Na в присутствии DCl в р-ре D_2O. А. П.

4044. **Полимеризация 4-винилпиридина.** **Оньон** (The polymerization of 4-vinyl pyridine. Onyon P. F.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 400—412 (англ.)

Вискозиметрич. методом (Bamford, Dewaz, Proc. Roy. Soc., 1949, A197, 356) исследована кинетика термич. и фотополимеризации 4-винилпиридина (I) ($\lambda >$ 3500 A) при 25°; в ряде опытов скорость р-ции определялась дилатометрически. Термич. полимеризация I протекает в начальной стадии с непрерывно уменьшающейся скоростью, постоянная скорость устанавливается только через ~20 час. после начала р-ции. Вращение реакционного сосуда (5—12 об/мин.) или наполнение его стеклянным порошком заметно увеличивает скорость полимеризации. Эти результаты свидетельствуют, по мнению автора, о каталитич. влиянии поверхности на скорость р-ции инициирования. Мол. веса образующихся полимеров рассчитаны из вискозиметрич. данных по ур-нию $[\eta] = 3{,}055\cdot10^{-5} M^{1,20}$. Принимая, что полимеризация инициируется монорадикалами и что обрыв цепей осуществляется при рекомбинации полимерных радикалов, из данных о кинетике фотополимеризации рассчитаны константы скоростей (*л/моль сек*) роста 12, обрыва $3\cdot10^6$ и передачи цепи $8\cdot10^{-3}$. При расчетах принято, что инициирование происходит как в гомогенной фазе, так и на поверхности сосуда, причем предположено, что инициирование на поверхности осуществляется в результате бимолекулярной р-ции, аналогичной р-ции термич. инициирования. Отмечается, что при хранении I в вакууме при ~20° в течение длительного времени на поверхности над жидкостью образуется ω-полимер, что, по мнению автора, связано с активными свойствами поверхности. А. П.

4045. **Полимеризация под действием электрических разрядов.** **Отодзаи, Куме, Нагаи, Ямамото, Фукусима** (Polymerization by electric discharge. Otozai Kiyoteru, Kume Sanshiro, Nagai Shobun, Yamamato Tai, Fukushima Shouzow), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 7, 476—477 (англ.)

При действии электрич. разрядов от трансформатора Тесла на полиэтиленоксид (т-ра 60°) на его поверхности образуется пленка, нерастворимая в горячей воде. Стирол полимеризуется при 11° с образованием низкомолекулярного растворимого в C_6H_6 полимера (мол. в. 15 000); при проведении р-ции при т-ре сухого льда образующийся полимер нерастворим в C_6H_6. Глицин полимеризуется с образованием полимера, нерастворимого в воде (т-ра р-ции 0,13 и 160°). А. П.

4046. Механизм эмульсионной полимеризации стирола с персульфатом как активатором в отсутствие и в присутствии меркаптана и замедлителя. Кольтгофф, О'Коннор, Хансен (Mechanism of emulsion polymerization of styrene with persulfate as activator in the absence and presence of mercaptan and a retarder. Kolthoff I. M., O'Connor P. R., Hansen J. L.), J. Polmer Sci., 1955, **15**, № 80, 459—473 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследована эмульсионная полимеризация стирола (I) под действием радиоактивного $K_2S_2O_8$ (S^{35}) при т-рах 30—80° и при 5,25° с использованием окислительно-восстановительной системы ($S_2O_8^{2-} + Fe^{2+}$) и определено число атомов S^5, входящих в молекулу полимера. Полимеры, полученные при 5,25°, содержат 2 атома S^{35} на молекулу полимера. В присутствии додецилмеркаптана (II) (0,25—1 *г* на 100 *г* I) число атомов S^{35} на молекулу полимера снижается до 0,01, но в расчете на 1 *г* полимера остается постоянным. На основании этих данных сделан вывод, что в отсутствие II обрыв цепей осуществляется соединением двух растущих полимерных радикалов, II действует только как передатчик цепи и не влияет на скорость инициирования в результате окислительно-восстановительной р-ции с $K_2S_2O_8$. Полимеры, полученные в присутствии *м*-динитробензола (1 ммоль на 100 *г* I), имеют меньший мол. вес и содержат меньше двух атомов S^{35} на молекулу полимера. В этом случае обрыв цепей, повидимому, осуществляется путем диспропорционирования. Путем сопоставления литературных данных показано, что при 30—90° в присутствии эмульгатора скорость инициирования равна скорости термич. распада $K_2S_2O_8$. Отвергнуто, высказанное ранее (Bovey F. A., Kolthoff I. M., J. Polymer Sci., 1950, **5**, 569) предположение о р-ции эмульгатора с $K_2S_2O_8$. Действие эмульгатора заключается в повышении растворимости I в водн. слое, благодаря чему все свободные радикалы, образующиеся из $K_2S_2O_8$, принимают участие в инициировании полимеризации. Л. Я.

4047. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 69. О зависимости свойств полиамидов от количества водородных связей. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 163—171

На примере смешанных полиамидов, полученных поликонденсацией гексаметилендиамина (I) со смесями к-т янтарной и адипиновой (II), пробковой и II, азелаиновой (III) и II, себациновой (IV) и II, и с III и IV рассмотрен вопрос о влиянии водородных связей на свойства полиамидов (ПА). Показано, что вследствие наличия пространственных затруднений значительная часть амидных связей в смешанных ПА не образует водородные связи. Изучено изменение т-ры плавления и растворимости смешанных ПА в смеси спирта с $CHCl_3$ в зависимости от состава полимеров. Установлено, что чем ниже т-ра плавления ПА, тем выше растворимость. Показано, что у смешанных ПА из различных диаминов и одной и той же дикарбоновой к-ты т-ра плавления изменяется по ломаной линии, причем т-ра плавления у ПА с четным числом атомов углерода в диаминах выше, чем у ПА из диаминов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Найдено, что для т-ры плавления и кол-ва амидных или водородных связей у ПА из дикарбоновых к-т с четным числом атомов углерода сохраняется линейная зависимость и предложен графич. способ определения кол-ва водородных связей в смешанных ПА. Сообщение 68 см. РЖХим, 1956, 991. А. С.

4048. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 70. Об особенности роста цепи в реакции поликонденсации в присутствии катализатора. Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 172—178

Показано, что р-ция поликонденсации (П) 1,2-дихлорэтана (I) с бензолом (II) в присутствии $AlCl_3$ (III) является равновесной и состояние равновесия определяется соотношением всех исходных в-в. Изучена П I с II при молярных соотношениях II : I, равных 1,2; 1,3; 1,5; 2,0 и конц-иях III от 0,53 до 6,63 мол. % от I. Выходы полифениленэтила (IV) составляли 5,4—75,5% от теоретич.; мол. веса IV изменялись от 1460 до 6740. Установлено, что для каждого соотношения II : I существует оптимальная конц-ия III, дающая масим. выход, а также, что миним. конц-ия III, дающая IV высокого мол. веса и с хорошим выходом уменьшается с увеличением соотношения II : I. Предполагают, что при П I с II вначале образуется комплексное соединение I с III, которое реагирует с II с образованием тройного комплекса. Внутри этого комплекса и происходит р-ция между I и II с образованием нового тройного комплекса «дифенилэтан — III — HCl»; из этого комплекса выделяется HCl (газ) и оставшийся двойной комплекс вновь реагирует с I и II. Показано, что IV при действии II в присутствии III претерпевает деструкцию. Определены влияние на процесс деструкции продолжительности р-ции, соотношения II : IV и конц-ии III. А. С.

4049. Исследование в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 4. Сополимеризация некоторых виниловых соединений с моновиниловым эфиром этиленгликоля. Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 126—132

Исследована сополимеризация моновинилового эфира этиленгликоля (I) с метакриловой к-той (II), метилметакрилатом (III), стиролом (IV). I сополимеризуется с II и III и не дает сополимера с IV. С увеличением содержания I в реакционной среде выход сополимера уменьшается. Перечисляются а) соотношение II и I в мол. %, выход сополимера в %, содержание в сополимере (в %) $—CH_2C(CH_3)COOH—$, $CH_2CH(OCH_2CH_2OH)—$: 100 : 0, 91,5, 100, 0; 95 : 5, 78,63, 96,82, 3,18; 75 : : 25, 71,07, 88,82, 11,18; 50 : 50, 57,35, 75,05, 24,95; 25: 75, 41,24, 66,85, 33,15; 5 : 95, 13,14, 41,64, 58,36; 0: 100, 0; б) мол. соотношение III и I в %, выход сополимера в %, содержание в сополимере (в %) $CH_2C(CH_3)(COOCH_3)—$, $—CH_2CH(OCH_2CH_2OH)—$: 100: : 0, 97,00, 100, 0; 95 : 5, 88,2, 84,06, 15,94; 75: 25, 70, 12, 81,3, 18,7, 50 : 50, 62,00, 50,66, 79,34; 25 : 75, 29,00, 48,20, 51,8; 5 : 95, 10,23, 31,10, 68,90; 0 : 100,0. В отличие от сополимеров II с простыми виниловыми эфирами (РЖХим, 1955, 14124), сополимеры I с II и III, полученные из равномолярных кол-в I и II или при избытке I представляют собой нерастворимые набухающие в р-рителях в-ва. Образование трехмера при сополимеризации I с II может протекать за счет р-ции карбоксила II с гидроксилом I в полимерных цепях или за счет участия в сополимеризации дивинильного соединения, образовавшегося в результате р-ции мономерных I и II. При сополимеризации I с III трехмер может получаться в результате р-ции алкоголиза, протекающей между полимерными цепями или же за счет участия в сополимеризации дивинильного соединения,

образовавшегося в результате р-ции мономерных I и III. Сополимеризацию I с II—IV проводили при 60±1° (100 час.) в присутствии 0,2% перекиси бензоила. Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 37441. С. В.

4050. Исследование в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 5. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и простых виниловых эфиров. Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 133—139

Исследована сополимеризация простых виниловых эфиров (ВЭ) (винилэтилового (I), винил-*н*-бутилового (II), винилфенилового (III)) с метиловым эфиром акриловой к-ты (IV). С увеличением в реакционной смеси конц-ии ВЭ выход сополимера понижается и содержание звеньев ВЭ в цепи сополимера увеличивается. Перечисляются: а) содержание исходных IV и I в мол. %, выход сополимера в %, содержание в сополимере в мол. % — $CH_2CH(COOCH_3)$ —, — $CH_2CH(OC_2H_5)$ 100, 0, 92, 100, 0; 75, 25, 87,8, 87,14, 12,86; 50, 50, 72,2, 71,8, 28,2; 25, 75, 45,3, 55,9, 44,1; 0, 100, 0; б) содержание исходных IV и II в мол. %, выход сополимера в %, содерж. в сополимере в мол. % — $CH_2CH(COOCH_3)$ —, —$CH_2CH(OC_4H_9)$—: 100, 0, 92,0, 100, 0; 75, 25, 86, 84, 84,9, 15,1; 50, 50, 72,0, 67,3, 32,7; 25, 75, 39,2, 59,1, 40,9; 0, 100, 0; в) содержание исходных IV и III в мол. %, выход сополимера в %, содержание в сополимере в мол. % — $CH_2CH(COOCH_3)$—, —CH_2CH (OC_6H_5)—: 100, 0, 92,0, 100, 0; 75, 25, 77,6, 85,1, 14,9; 50, 50, 58,8, 72,4, 27,6; 25, 75, 33,2, 57,9, 42,1; 0, 100, 0. Сополимеры I и ВЭ содержат в своем составе большее число звеньев ВЭ, чем сополимеры метилметакрилата и тех же ВЭ. Сополимеры I с винилалкиловыми эфирами обладают большей эластичностью чем полиметилакрилат (V). Введение же в цепь V винилфенилового эфира снижает его эластичность. По степени эластичности сополимеры и полимеры I располагаются следующим образом: —$CH_2CH(COOCH_3)CH_2CH(OC_4H_9)$— > —$CH_2CH(COOCH_3)CH_2CH(OC_2H_5)$— > —$CH_2CH(COOCH_3)$— > —$CH_2CH(COOCH_3)CH_2CH(OC_6H_5)$—. Сополимеры ВЭ с IV получают нагреванием мономеров в ампуле при 60±1° (40 час.) в присутствии 0,05% перекиси бензоила. С. В.

4051. Исследование в области полимеризации виниловых соединений. Сообщение I. Ступенчатый синтез поливинилбутилового эфира. Шостаковский М. Ф., Гладышевская В А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 140—145

Для доказательства ступенчатого характера полимеризации винилбутилового эфира (I) в присутствии C_4H_9OH синтезированы 1, 1,3-трибутоксибутан (II), 1, 1, 3, 5-тетрабутоксигексан (III) и 1, 1, 3, 5, 7-пентабутоксиоктан (IV). Показано, что II, III и IV реагируют с I, образуя более сложные соединения с соответствующим кол-вом бутоксигрупп. Гидролизом бутоксисоединений и выделением альдегидов доказано наличие в бутоксисоединениях конечных ацетальных групп. II синтезируют прибавлением 0,5 моля I к смеси 1 моля дибутилового ацеталя и 4 *г* 5%-ного р-ра $FeCl_3$ в C_4H_9OH при 48—50°. Перегонкой выделяют II, т. кип. 134—135°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4255, d_4^{20} 0,8655, а также III, т. кип. 175—177°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4345, d_4^{20} 0,8886. Взаимодействием 0,335 моля II и 0,11 моля I получают III, выход 12,8 *г*, т. кип. 173—175°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4347, d_4^{20} 0,8892, и IV, выход 8,3 *г*, т. кип. 195—197°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4435, d_4^{20} 0,9033. Взаимодействием 0,334 моля III и 0,165 моля I получают IV, выход 21,8 *г*, т. кип. 195—197°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 0,9032, и 0,6 *г* в-ва с т. кип. 215—220°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4520, в котором предполагают наличие 1, 1, 3, 5, 7, 9-гексабутоксидекана. Определена степень гидролиза II—IV в %: II 96,0—96,5; III 97,2—96,8, IV 97,6—96,9. А. С.

4052. Исследование в области полимеризации виниловых соединений. Сообщение 2. Ступенчатый синтез поливинилэтилового эфира. Шостаковский М. Ф., Гладышевская В. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 344—349

Описан синтез индивидуальных продуктов полимеризации винилэтилового эфира: 1, 1, 3-триэтоксибутана (I), 1, 1, 3, 5-тетраэтоксигексана (II), 1, 1, 3, 5, 7-пентаэтоксиоктана (III), 1, 1, 3, 5, 7, 9-гексаэтоксидекана (IV), 1, 1, 3, 5, 7, 9, 11-гептаэтоксидодекана (V), осуществляемый ступенчатым присоединением винилэтилового эфира (VI) к диэтилацеталю (VII), I, II, III и IV, соответственно. Наличие в I—V концевых ацетальных групп было доказано гидролизом I—V; образующийся альдегид количественно определяли бисульфитным методом (Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Ж. общ. химии, 1947, 17, 6). Условия гидролиза I—V различны и этоксисоединения большего мол. веса требуют более мягких условий гидролиза. I и II гидролизуют 2%-ной H_2SO_4 при ~20°, а гидролиз III—V протекает при взаимодействии с бисульфитом натрия. Скорость гидролиза I—V возрастает с увеличением коэфф. полимеризации. 1 моль VII смешивают с 2 *г* 5%-ного р-ра $FeCl_3$ в бутиловом спирте и при 45—50° прибавляют 0,5 моля VI, получают I, т. кип. 60°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4073, d_4^{20} 0,8743, вязкость 1,273 *спуаз*, и одновременно получают II, т. кип. 104°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4202, d_4^{20} 0,9010, и III, т. кип. 136—138°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 0,9160. Взаимодействием 0,5 моля I с 0,25 моля VI (условия р-ции как при синтезе I) получают: 28,4 *г* II, т. кип. 103—104°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4200, d_4^{20} 0,9004, вязкость 3,253 *спуаз*; 10,3 *г* III, т. кип. 137—139°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 0,9170; 8,4 *г* IV, т. кип. 168—170°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4360, d_4^{20} 0,9338, вязкость 17,846 *спуаз*. Взаимодействием 0,5 моля II с 0,33 моля VI получают: 27,3 *г* III, т. кип. 137—139°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4283, d_4^{20} 0,9166, вязкость 7,650 *спуаз*; 15,6 *г* IV, т. кип. 168—170°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4365, d_4^{20} 0,9340; 12,3 *г* V, т. кип. 190—192°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 0,9407. С. В.

4053. Полимеры типа полибензила. Хас, Ливингстон, Сондерс (Polybenzyl type polymers. Haas Howard C., Livingston Daniel I., Saunders Martin), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 503—514 (англ.; резюме франц., нем.)

Описано получение и свойства полимеров типа полибензила (ПБ), синтезированных из фтористого бензила (I), бензилового спирта (II), хлористого бензила (III), хлористого *n*-изопропилбензила (IV), хлористого *n*-метоксибензила (V), бромистого *n*-метилбензила и хлористого 2, 3, 5, 6-тетраметилбензила (VII). На основании изучения физ. свойств ПБ, их термич. деструкции (20,45 *мг* полимера III выдерживают в платиновой чашке 2 часа в вакууме при 100°, затем нагревают 50 мин. до 418° и выдерживают при этой т-ре 30 мин., собирая летучие продукты; жидкая фракция состоит из 20,4 мол. % бензола, 78,6 мол. % толуола и 1,0 мол. % ксилола), окисления (1 *г* полимера II или III кипятят 26 час. с 20%-ной HNO_3; пленки окисленного полимера (из диоксана) исследуют методом ИК-спектроскопии), данных рентгеноструктурного анализа

(полимера I) и ИК-спектроскопии (полимеров I—III), рассматривается вопрос о строении ПБ. Авторы отвергают структуры ПБ, предложенные Шрейнером и Бергером (Shriner R. L., Berger L., J. Organ. Chem., 1941, **6**, 305) Хенном и Лейкестером (Henne A. L., Leicester H. M., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 864). Структура неупорядоченного разветвления Флори (Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, 363) также оказывается не в состоянии объяснить результаты деструкции ПБ и данные ИК-спектроскопии. Авторы считают, что ПБ содержат в своей молекуле относительно небольшое число высокозамещ. колец и значительно большее число монозамещ. бензольных колец в виде боковых бензильных групп. I получают из HgF_2 и бромистого бензила (Bernstein J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2310). Полимеризуют I в присутствии конц. H_2SO_4. Полимер I размягчается при 75—80°, дает рентгенограмму, характерную для аморфного в-ва, растворим в C_6H_6, диоксане, $CHCl_3$, CCl_4, нерастворим в ацетоне, CH_3OH, петр. эфире. Полимер из II получают в присутствии H_2SO_4 по Шрейнеру и Бергеру, он размягчается при 75—80°, растворим в диоксане. Полимеры III—VII получают нагреванием III—VII при 100° (катализатор Fe_2O_3). По скорости полимеризации в присутствии Fe_2O_3 III—V располагаются: V>IV>III. В присутствии H_2SO_4 I и V полимеризуются значительно быстрее III. Хлористый пентаметилбензил (VIII) и VII получают хлорметилированием соответствующего углеводорода (Fuson R. C., McKeever C. H., Organic Reactions, vol 1, Wiley, New York, 1942, Chap. 3). Нагревание VIII с Fe_2O_3 при 100° не приводит к образованию полимера VIII, что объясняется отсутствием атома H в бензольном ядре. С. В.

4054. О синтезе бензиловых эфиров поливинилового спирта. Ушаков С. М., Лаврентьева Е. М., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 407—413

Исследованы условия получения простого бензилового эфира поливинилового спирта (I) взаимодействием щел. производного поливинилового спирта (II) (II — поливиниловый спирт) с хлористым бензилом (III). Побочной р-цией в этом случае является омыление III до бензилового спирта и дибензилового эфира. При ~20°, 30—35°, 40—45°, 50—55°, 55—60° р-ция бензилирования II практически не идет. При 60—65° она начинается сразу же; при повышении т-ры до 90—95° получаются резинообразные продукты темного цвета. Конц-ия щелочи, при прочих равных условиях, определяет величину степени замещения групп OH в II на бензоксильные группы. Были получены I со степенью замещения 10—80 мол.%. Максим. замещение достигается при конц-ии NaOH 40%. Р-ция бензилирования протекает быстро в первые 6—10 час., после чего скорость ее медленно снижается. При применении щелочи низкой конц-ии (5—10%) р-ция омыления III быстро заканчивается; при обработке 30—40%-ным р-ром щелочи бензилирование продолжается 100—130 час. и III омыляется до 70%. Бензилированием II, проведенным в присутствии спирта как разбавителя, были получены I с низкой степенью замещения, а с увеличением кол-ва разбавителя степень замещения уменьшается с 40 до 17%. При бензилировании II, обработанного 34,5%-ным р-ром щелочи, в среде разбавителя, р-ция направляется, главным образом, в сторону образования этилбензилового эфира, выход ~85%. Т-ра стеклования II понижается по мере увеличения степени замещения от 85 для II до 83° для I со степенью замещения ~10 мол.% и до 13° для I со степенью замещения 80 мол.%. Понижение т-ры стеклования можно объяснить уничтожением сильных водородных связей II при его эфиризации, а также уменьшением межцепного взаимодействия за счет большого объема вводимых бензоксильных групп. Разрывная крепость пленки II 230 *кг/см²*, удлинение при разрыве 30%. Пленка I со степенью замещения 30 мол.% имеет разрывную крепость 172—187 *кг/см²* и удлинение при разрыве 20%. Относительно меньшую проницаемость паров воды показывают I со степенью замещения 50 мол.%. II, применяемый в работе, был получен щел. алкоголизом поливинилацетата в абс. CH_3OH и имел $[\eta] = 0,76$ и 1,3 моль% неомыленных ацетатных групп. С. В.

4055. Кинетика реакции полиэтерификации кислых эфиров этиленгликоля и фталевой кислоты. Школьман Е. Е., Зейдлер И. И., Ж. прикл. химии, 1953, **26**, № 11, 1205—1212

Изучена кинетика полиэтерификации этиленгликоля (I) с фталевым ангидридом (II). Постановка эксперимента, методы анализов и расчетов аналогичны описанному ранее (РЖХим, 1955, 42622, 42623). Процесс полиэтерификации является бимолекулярной р-цией. Определены константы скорости (K_2) при эквивалентном соотношении компонентов для т-р 150, 160 и 170°. Вычислены температурный коэфф. р-ции (1,6) и энергия активации (17 500±800 *ккал/моль*). Показано, что величина K_2 изменяется различно при различных соотношениях I и II: с ростом отношения II : I наблюдается увеличение K_2 за счет уменьшения влияния р-ции гидролиза. Параллельно с процессом полиэтерификации в небольшой степени имеет место образование простых эфирных связей. Установлено, что по мере развития процесса полиэтерификации происходит увеличение содержания свободного II в реакционной смеси за счет деструкционных процессов. Т. З.

4056. Циклические олигомеры капролактама. Роте, Роте (Über die ringförmigen Oligomeren des Caprolaktams. Rothe Ilse, Rothe Manfred), Chem. Ber., 1955, **88**, № 2, 284—289 (нем.)

Указан воспроизводимый метод колич. выделения циклич. олигомеров ε-капролактама (I) из экстракта поликапролактама горячей водой, основанный на различиях в летучести и растворимости. Определением мол. весов криоскопией в различных р-рителях доказано, что в состав экстрагируемых продуктов входят циклич. ди-(II) три-(III) и тетрапептиды (IV) ε-аминокапроновой к-ты. При применении в качестве р-рителей лактама гексагидро-*n*-аминобензойной к-ты (V) и ацетанилида (VI) найдено, что выделенный ранее «α-димер» (РЖХим, 1954, 34179) является циклич. II, «β-димер» имеет тройной, а «тример» учетверенный мол. вес I. Для подтверждения полученных данных синтезированы N-ацетилированные олигомеры I кипячением олигомеров с $(CH_3CO)_2O$ (VII) и определены их мол. веса, которые оказались соответствующими полностью N-ацетилированным II, III и IV. Циклич. олигомеры разделяют возгонкой 120 *г* тонкоизмельченного и высушенного водн. экстракта из полимера I порциями по 40 *г* при полном отсутствии влаги воздуха, остаточном давл. 10^{-2}—10^{-4} *мм* и т-ре бани до 250°. После 3—5-кратного повторения операции отделяется большая часть II и весь I. Остаток растворяют в 50-кратном кол-ве горячей воды. В р-р переходят весь III, немного II и IV; нерастворимыми остаются IV и немного II. Р-р выпаривают, остаток подвергают возгонке и многократной перекристаллизации из 30-кратного кол-ва воды, диметилформамида и вновь воды, а затем р-р опять выпаривают, получают 2 *г* препарата с т. пл. 244—245°. Сухой остаток, содержащий IV и II, измельчают и нагревают 1—2 раза до 250° при остаточном давл. 10^{-2} *мм* до тех пор, пока возгонки более не происходит. 3-кратной перекристаллизацией из 60-кратного, а затем 150-кратного кол-ва воды выделено 10 *г* кристаллич. IV, т. пл. 240°. Выход II после экстракции C_6H_6 и перекристаллизации из 120-кратного

кол-ва воды 36 *г*, т. пл. 348°. II получают также кипячением экстракта из полимера I с 7-кратным кол-вом VII, причем высшие олигомеры превращаются за это время в растворимые N-ацетилпроизводные; нерастворимый II отделяют и перекристаллизовывают из 120-кратного кол-ва воды, выход 18%. N-ацетилпроизводные II, III и IV получают нагреванием 3 *г* олигомера с 20 *г* VII; N-ацетилпроизводное II, т. пл. 162° (из диоксана). N-ацетилпроизводное IV, т. пл. 143° (из петр. эф. или диоксана). Проведено измерение мол. весов олигомеров в V ($E=40,0$), в VI по Матео ($E=6,93$) и в феноле ($E=7,2$), а ацетилпроизводных — в камфоре по Расту ($E=40,0$). А. М.

4057. О строении продуктов конденсации мочевины с формальдегидом. **Штаудингер, Вагнер** (Zur Konstitution der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. Staudinger Hermann, Wagner Kuno), Makromolek. Chem., 1953, 11, № 1, 79—80 (нем.)

Выяснение строения продуктов конденсации (ПК) мочевины с формальдегидом (I) было затруднено, так как для этих ПК не было известно ни одного р-рителя. Их строение доказано определением мол. веса ПК тиомочевины с I. Эти ПК являются смесью неустойчивых метилолсодержащих продуктов, из р-ра которых в диметилформамиде после обработки тиомочевиной можно выделить более устойчивый продукт $(NH_2CSN{=}{=}CH_2)_x$ (II). По данным анализа и определением мол. веса криоскопич. методом (в капролактаме) установлено, что $x = 4$. Это подтверждено определением мол. веса продукта присоединения хлораля к II. Сделан вывод, что ПК мочевины с I не являются в-вами очень высокого мол. веса. Ю. З.

4058. Алкилалкоксиполисилоксаны. II. Этилизопропоксиполисилоксаны. **Окавара, Исимару** (Alkylalkoxypolysiloxanes. II. Ethylisopropoxypolysiloxanes. Ōkawara Rokuro, Ishimaru Iwao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 9, 582—585 (англ.)

Из $C_2H_5SiCl_3$ (I) действием изопропанола (II) приготовлены этилизопропоксидихлорсилан (III) и этилдиизопропоксихлорсилан (IV). Для получения III смесь I и II (по 0, 25 моля) перемешивали 1 час при 3—5°, после чего 40 минут продували воздух до полного удаления HCl. После фракционирования на колонке в 20 теорет. тарелок выход III ~ 30%, т. кип. 66—67 / 59 *мм*, n_D^{20} 1,4115; d_4^{20} 1,0508. Аналогично из 0,25 моля I и 0,5 моля II получен IV, выход 50%, т. кип. 76° / 48 *мм*, n_D^{20} 1,4018; d_4^{20} 0,9361. При длительном нагревании (64,112, 144 час при 205—210°) из I (1 моль) и II (2,3—2,5 моля) синтезированы линейные и циклич. этилизопропоксиполисилоксаны ф-л $RO(C_2H_5-SiO-\allowbreak -OR)_n R$ (А) и $(C_2H_5-SiO-OR)_n$ (Б), где в обоих случаях $R = CH(CH_3)_2$, n (А) = 1—3, n (Б) = 3. Описанным методом получены: триизопропоксиэтилсилан (V), тетраизопропокси-1,3-диэтилдисилоксан (VI) и пентаизопропокси-1, 3, 5-триэтилтрисилоксан (VII), а также триизопропокси-1, 3, 5-триэтилциклотрисилоксан (VIII), для которых приведены характеристики т. кип. °С / *мм*, n_D^{20}, d_4^{20}: V, 65,4 / 8, 1,3938, 0,8607; VI, 73 / 0,8, 1,4038, 0,9091; VII, 112—113 / 0,8, 1,4120, 0,9444; VIII, 96—97 / 0,8, 1,4131. В результате термич. р-ции IV с изопропоксиполисилоксанами получены этилизопропоксиполисилоксаны ф-лы $C_2H_5(RO-SiO-OR)_n R$, где $R = CH(CH_3)_2$; $n = 2$—3: пентаизопропоксиэтилдисилоксан, т. кип. 82—83° / 0,8 *мм*, n_D^{20} 1,3962, d_4^{20} 0,9193, и гептаизопропокси-1-этилтрисилоксан, т. кип. 114—115° / 0,8 *мм*, n_D^{20} 1,4027; d_4^{20} 0,9570; 141,9 41,9; 563; 15,21. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 52082. И. Р.

4059. Вулканизация силиконового каучука перекисью бензоила. **Бьюк** (The curing of silicone rubber with benzoyl peroxide. Bueche A. M.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 79, 105—120 (англ.)

Исследована вулканизация силиконового каучука (полидиметилсилоксана) перекисью бензоила; наполнитель — SiO_2. Вулканизация проводилась в прессах при 125° в течение 20 мин., после чего образец обдувался горячим воздухом (150°) в течение 24 час. Степень вулканизации (число поперечных связей) оценивалась или по степени набухания образца, или по величине напряжения при деформации 50%. Найдено, что при увеличении конц-ии перекиси ее эффективность как вулканизующего агента уменьшается; от кол-ва наполнителя эффективность перекиси бензоила не зависит. Исследование влияния степени вулканизации на величину взаимодействия полимер—наполнитель показало, что для более полного использования усиливающего действия наполнителя необходимо создание достаточно высоких конц-ий поперечных связей. Отмечается, что прогрев вулканизата при 150° на воздухе в течение 17—94 час. не изменяет числа поперечных связей в образце. Измерена плотность каучука при 25° (0,975 *г/см*^{3}). А. П.

4060. Исследование окисления эластомеров с помощью инфракрасной спектроскопии. **Филд, Вудфорд, Геман** (Infrared study of oxidation of elastomers. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D.), J. Polymer. Sci., 1955, 15, № 79, 51—67 (англ.; резюме франц., нем.)

С помощью ИК-спектров поглощения исследовано окисление полибутадиена, полиизопрена, неопрена, бутилкаучука, бутадиенстирольного сополимера, полученных различными способами. Окисление происходило при различных условиях и длилось на воздухе: до 70 дней при комнатной т-ре, до 107 дней при 55°, несколько часов при 100°. Отдельные образцы облучались УФ-светом. При окислении полимеров во всех спектрах обнаружено появление новых полос у 3 μ и 5,8 μ в результате образования гидроксильных и карбонильных групп. Интенсивность полосы, соответствующей двойной связи C = C, не изменяется, а увеличение и расширение полосы 9,3 μ указывает на образование сложных углеродно-кислородных групп. Установлено, что при добавлении определенных кол-в кислорода (до 5%) образование карбоксильных и карбонильных групп обнаруживается только после поглощения значительного кол-ва O_2, что объясняется или образованием в небольшом числе многочисленных различных групп с O или малым поглощением характеристич. полос. Изменение физ. свойств наблюдается при меньшем окислении, чем это необходимо для заметных изменений в ИК-спектре. Авторы считают, что их результаты согласуются с теорией самоокисления, несмотря на то, что образование гидроперекисей в спектре не наблюдается, очевидно, из-за малого кол-ва последних. Предполагается, что изменения в спектрах связаны с наличием вторичных продуктов р-ции. Е. П.

4061. Гидроперекиси в окисленном политене. **Бернетт, Миллер, Уиллис** (Hydroperoxides in oxidized polythene. Burnett J. D., Miller R. G. J., Willis H. A.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 80, 592—594 (англ.)

При нагревании политена до 150° на воздухе в его ИК-спектре появляется полоса 2,81 μ (группа OH в гидроперекисях). Однако при охлаждении полимера интенсивность этой полосы резко уменьшается; одновременно увеличивается поглощение в области 2,97 μ. Высказано предположение, что в окисленном политене существует равновесие между ассоциированными (2,97 μ) и свободными (2,81 μ) гидроперекисными группировками, причем при повышении т-ры это равнове-

сие сдвигается в сторону свободной гидроперекиси. При длительном нагревании окисленного полимера в отсутствие воздуха полоса 2,81 μ полностью исчезает; в то же время в спектре появляются полосы 3,0 и 3,1 μ, соответствующие, повидимому, спиртовой и карбоксильной группам OH. А. П.

4062. Изучение комплекса этилендиамин-целлюлоза. I. Разложение комплекса растворителями. Лоб, Сигал (Studies of the ethylenediamine-cellulose complex. I. Decomposition of the complex by solvents. Loeb Leopold, Segal Leon), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 343—354 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследована устойчивость комплекса этилендиаминцеллюлоза по отношению к действию ряда р-рителей. Комплекс получен обработкой сухого хлопкового волокна в безводном этилендиамине при 20° в атмосфере азота. Устойчивость комплекса по отношению к действию р-рителей исследовалась путем экстрагирования 1 *г* образца в 200 *г* р-рителя в течение 5 час. в приборе Сокслета и последующего определения содержания диамина титрованием. Изменения в кристаллич. структуре, вызываемые такой обработкой, исследовались по интенсивности диффракционных колец рентгеновских лучей. Найдено, что неполярные р-рители, не содержащие кислорода (гексан, CCl_4, $CHCl_3$), незначительно уменьшают содержание диамина в комплексе и не изменяют тонкой кристаллич. структуры комплекса. Кривые интенсивности интерференции имеют одинаковый вид как для необработанного, так и для подвергнутого экстрагированию комплекса. Р-рители, содержащие кислород (метиловый и изопропиловый спирты, этилацетат, ацетон, диэтилкетон, вода и др.), удаляют диамин из комплекса почти полностью и вызывают переход в. кристаллич. модификацию целлюлозы I. Показано, что эффективность действия р-рителя на комплекс связана с полярностью р-рителя и с т-рой, при которой это воздействие производится. Р. К.

4063. Влияние инклюдирования на реакционную способность целлюлозы с сетчатой структурой и без нее. Крессиг, Шротт (Der Einfluß der Inclusion auf die Reaktivität unvernetzter und vernetzter Zellwolle. Krässig Hans, Schrott Erwin), Makromolek. Chem., 1954, **13**, № 2-3, 179—193 (нем.; резюме франц.)

Исследована ацетилируемость целлюлозы (I) в зависимости от степени инклюдирования (СИ), т. е. число молей инклюдированного в-ва, приходящееся на 1 моль структурных звеньев целлюлозы. I с разной СИ получалась обработкой пиридином, CH_3COOH, C_6H_6 предварительно набухшей I в различного соотношения смесях метанол-вода. СИ линейно зависит от степени предварительного набухания обработанной I. СИ подсчитывалась из процентного содержания инклюдированного в-ва, остающегося в I после 10 минутного центрифугирования (3000 об/мин). I, содержащая пиридин, ацетилировалась в смеси пиридин-уксусный ангидрид-бензол при 60°. I, содержащая бензол, а также I с включением CH_3COOH, ацетилировалась в смеси бензол-уксусный ангидрид-хлорная к-та. После ацетилирования пробы промывались CH_3OH и просушивались в вакууме при 40°. При низких СИ ацетилируемость незначительна, но с увеличением СИ она сильно возрастает. Наименьшее значение СИ («порог»), начиная с которого ацетилируемость резко возрастает, для пиридина, C_6H_6 и CH_3COOH равна 0,5. Повидимому, это обусловлено приблизительно одинаковой величиной молекул инклюдированного в-ва. Но скорость и достигаемая степень ацетилирования зависят от полярности инклюдированных в-в. Исследовалось влияние инклюдирования на ацетилирование I с сетчатой структурой. Различные степени сшивания достигались обработкой I при 80° в течение 12 час. в пиридине гексаметилендиизоцианатом с разным соотношением компонентов. Для всех исследуемых степеней сшивания СИ пиридина превышала порог, равный 0,5. СИ C_6H_6 только в одном случае была близка к 0,5. Показано, что ацетилируемость I с сетчатой структурой и без нее зависит только от СИ. 17-дневное ацетилирование I с сетчатой структурой и без нее при одинаковом содержании инклюдированного пиридина показало, что тормозящее влияние мостиков, связывающих молекулы I, незначительно по сравнению с влиянием СИ. Содержание CH_3CO в обоих случаях почти одинаково и близко к теоретически возможному, рассчитанному на основании кол-ва уретановых мостиков. Р. К.

4064. Ультразвуковая деструкция нитроцеллюлозы: соотношение между усредненными исходной и конечной степенью полимеризации и ее распределением. Томас, Александер (Ultrasonic degradation of cellulose nitrate: Relation between initial and final average and distribution of DP. Thomas Berwyn B., Alexander W. J.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 361—370 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследовалась деструкция р-ров нитроцеллюлозы со средней степенью полимеризации (СП) от 134 до 2400 в ацетоне под действием ультразвука (частота 400 *кгц*, мощность, поглощенная в р-ре, ~ 15 *вт*) при т-ре 20°. Исследовался как фракционированный, так и нефракционированный продукт. Фракционированные образцы более стойки к действию ультразвука, чем нефракционированные с той же средней СП. Предельное уменьшение СП у первых выше, чем у вторых. Миним. длина цепочкообразной молекулы, еще подвергающейся деструкции, равна ~ 980 глюкозных единиц. Ультразвуковая деструкция приводит к более монодисперсному продукту, чем получаемый при старении в течение 20 час. при 30°. В первом случае 60% обрабатываемого в-ва имеет СП от 700 до 1200, а во втором меньше 40% с одновременным увеличенным содержанием продуктов более глубокой деструкции. Эксперим. данные не подтверждают предположения (Schulz G. V., J. Polymer Sci, 1948, **3**, 365) о существовании в молекуле целлюлозы слабых связей, отделенных одна от другой интервалами в 500 единиц. Б. К.

4065. Химические превращения высокомолекулярных соединений. Сметс (Chemische Umwandlungen an hochpolymeren Substanzen. Smets G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 2, 57—60 (нем., резюме англ., франц.)

Обзорная статья, в которой рассматриваются возможности получения из известных природных или синтетич. полимеров производных с новыми свойствами, а также получение полимеров, которые ни полимеризацией, ни поликонденсацией не могут быть получены. Библ. 14 назв. А. М.

4066. О синтезе сложных эфиров поливинилового спирта. Ушаков С. Н., Кононова Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 117—125

Описано получение поливинилформиата (I), поливинилацетата (II), поливинилпропионата (III), поливинилбутирата (IV) и поливинилизобутирата (V), содержащих различное кол-во свободных OH-групп и обладающих одинаковым средним мол. весом и полидисперсностью. I—V получают из поливинилового спирта (VI), содержащего 1,8 мол. % ацетатных групп, характеристич. вязкость которого $[\eta] = 0{,}74$. Полностью замещ. I получают выдерживанием VI с 6-кратным кол-вом (по весу) 100%-ной HCOOH (VII) при 16—18° в течение 50 час. Р-р разбавляют ацетоном (VIII) (до 5—6%-ной конц-ии I) и осаждают I спиртом. Для достижения 100% замещения формилирование проводят последовательно 4 раза. Для получения I, содер-

жащих менее 80 мол. % эфирных групп, для формилирования VI применяют как 100%-ную, так и разб. VII. Перечисляются конц-ия VII в %, модуль ванны, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в час., содержание в I формиатных групп в мол. %, р-рители для получения пленок: 100, 1 : 6, 18, 24, 78,0, VIII; 78, 1 : 10, 18, 30, 68,7, 80%-ный водн. VIII; 100, 1 :6, 18, 4, 53,8, 75%-ный водн. VIII; 78, 1 : 10, 0,15, 48,1, 85%-ный водн. VIII; 78, 1 : 10,—2, 6, 36,3, 50%-ный водн. VIII; 35, 1 : 20, 18, 2, 10,4. Для получения II, содержащего 96,5 мол. % эфирных групп, 4 *г* VI в 35 *мл* пиридина (IX), выдержанные при ~ 20° 12 час. и обрабатывают 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 100°. После охлаждения и прибавления 50 *мл* VIII осаждают полимер водой. Неполностью замещ. II получают омылением II в абс. CH_3OH при ~ 20° различными кол-вами KOH (модуль ванны 1 : 6). Перечисляются кол-во KOH в %, продолжительность р-ции в час., разбавитель, содержание ацетатных групп в полимере в мол. %: 0,05, 14, VIII, 70,8; 0,15, 14, VIII, 66,0; 0,25, 15, 66%-ный водн. VIII, 58,5; 0,32, 15, 50%-ный водн. VIII, 45,5. Полностью замещ. III (98,5 мол. % эфирных групп) получают эфиризацией VI пропионовым ангидридом (X) в IX: 4 *г* VI в 30 *мл* IX выдерживают при ~20° 12 час. и обрабатывают 15 *мл* X при 100°. После охлаждения разбавляют 60 *мл* VIII и осаждают полимер водой. III с различным содержанием эфирных групп получают омылением эфира (98,5 мол. %) в абс. CH_3OH различными кол-вами KOH при ~ 20°. Перечисляются кол-во KOH в %, продолжительность р-ции в час, р-ритель, содержание эфирных групп в полимере в мол. %: 0,2, 13, VIII, 72,6; 0,3, 16, VIII, 53,4; 0,4, 14, 50%-ный водн. CH_3OH, 34,7; 1,0, 24, вода, 1,2. Полностью замещ. (99,95 мол. %) IV получают эфиризацией VI *н*-масляным ангидридом (XI) в IX. Перед осаждением полимера реакционную смесь разбавляют CH_3OH. IV с различным содержанием эфирных групп получают омылением 100%-ного эфира в абс. CH_3OH различными кол-вами KOH при ~ 20°. Перечисляются кол-во KOH в %, продолжительность р-ции в час., разбавитель, содержание в полимере эфирных групп в мол. %: 0,5, 14, VIII, 76,4; 0,6, 14, CH_3OH, 67,0; 1,0, 12, 50%-ный водн. спирт, 35,4; 2, 0, 15, вода, 1,0. V, содержащий 96,7 мол. % эфирных групп, получают аналогично IV, применяя вместо XI изомасляный ангидрид; р-ция оканчивается через 9 час. V с различным содержанием эфирных групп синтезируют омылением 96,7%-ного эфира KOH в абс. CH_3OH при ~ 20°. Перечисляются кол-во KOH в %, продолжительность р-ции в час., разбавитель, содержание эфирных групп в полимере в мол. %: 0,75, 14, спирт, 77,70; 1,0, 18, 50%-ный водн. спирт, 56,0; 2,0, 20, 80%-ный водн. CH_3OH, 34,7; 4,0, 48; вода, 1,4. Характеристич. вязкости VI, полученного омылением различных полимеров (I—V), колебались в пределах $[\eta] = 0{,}72—0{,}78$. С. В.

4067. Сульфирование хитина хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтане. Кушинг, Дейвис, Кратович, Мак-Коркодейл (The sulfation of chitin in chlorosulfonic acid and dichloroethane. Cushing I. B., Davis R. V., Kratovil E. J., MacCorquodale D. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4590—4591 (англ.)

Действием хлорсульфоновой к-ты (I) в дихлорэтане (II) на хитин (III) получена Na-соль хитинсульфата (IV). В процессе сульфирования происходит уменьшение мол. веса III, что авторы связывают с частичным понижением его токсичности. К 100 *мл* II и 20 *мл* I при 10° добавляют 8 *г* сухого III и перемешивают 2 часа при 25°. Затем II и неиспользованную I декантируют в токе N_2, остаток последовательно обрабатывают двумя порциями по 100 *мл* II, сливая его, охлаждают до 0° и постепенно добавляют 70 *мл* триэтиламина при т-ре не выше 20°, затем еще 40 *мл* воды и 320 *мл* изопропилового спирта (V), вязкий низший слой отделяют декантированием или центрифугированием, остаток растирают со 150 *мл* V, растворяют в 240 *мл* 75%-ного водн. спирта и добавляют 20 *мл* 5 н. NaOH. Выделившуюся IV растворяют в воде и освобождают от Na_2SO_4 диализом через целлофановую мембрану. Водн. р-р нейтрализуют 1 н. NaOH, концентрируют до 100 *мл* и осаждают 400 *мл* смеси C_2H_5OH-CH_3OH (95 : 5) (VI) и 0,6 *мл* насыщ. р-ра NaCl. Осадок промывают 200 *мл* VI и 50 *мл* эфира; выход IV 11—12 *г*. Для повышения устойчивости водн. р-ров IV к сконцентрированному диализированному р-ру добавляют 1 н. NaOH до pH 11,0—11,5 и высаживают спиртом, или IV растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 400 *мл* VI и 0,6 *мл* насыщ. р-ра NaCl. При обработке под давлением 1 *ат* 5%-ного водн. р-ра IV в течение 20 мин. pH р-ра уменьшается от 8,5 до 6,5, причем антикоагулянтная активность падает на 5%; pH нестабилизированного р-ра уменьшается в этих условиях от 8,6 до 1 8 с полной потерей антикоагулянтной активности. Для обесцвечивания водн. р-ров хитинсульфата к 240 *мл* р-ра триметиламиновой соли в 75% спирте добавляют 4 *мл* 30%-ной H_2O_2. Спустя 30 мин. перемешивают 10 мин. с 5 *г* угля (Darko G-60). Продукт высаживают из фильтрата 5 н. NaOH в виде сиропа и или диализируют, или стабилизируют описанным способом. В УФ-спектре в интервале 220—600 *mμ* не обнаружено ни максимумов, ни минимумов. Мол. вес, определенный осмометрически, 12 100—17 100, среднее содержание S 13,2—14,5%, N 2,5—3,2%, вязкости 1%-ного р-ра в воде 0,3—0,35 *спуаз*, в 0,9%-ном р-ре NaCl 0,14—0,25 *спуаз*. Л. П.

4068. Исправления к статье «О химической природе альгиновых кислот. II. Природа связанных карбоксильных групп альгины». Евтушенко В. А., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 1, 80

К РЖХим, 1955, 37443.

4069. Получение галоидсодержащих производных пектина. Крузе (Über die Darstellung halogenierter Pektinderivate. Kruse E.), Makromolek. Chem., 1953, **9**, № 2, 109—115 (нем.)

Конденсацией пектиновой к-ты (I), ацетил-I (II), нитрат-I (III) с эпигалоидгидринами получены иод-, бром- и хлорсодержащие производные I. Попытки заместить в молекуле I OH-группу на хлор (с HCl, PCl_3, PCl_5, $SOCl_2$) остались безрезультатными. Все эфиры получают по одному и тому же методу. Наилучший выход (71—73%) эфира эпииодгидрина (IV) и I получают, выдерживая смесь I, IV и воды (0,1 : 1 : 4) 7 дней при 45°. Дальнейшее повышение т-ры сопровождается расщеплением цепей I. Эфиры I и IV нерастворимы в обычных полярных и не полярных р-рителях, при освещении солнцем или кратковременном нагревании их эмульсий с водой или 1%-ным р-ром NaOH происходит отщепление иода с образованием эфира глицерина и I. При действии конц. р-ров NaOH образуется пектат, глицерин, NaCl. Конц. р-р NH_3 расщепляет эфир на пектат аммония и иодгидрин глицерина. Эфиры эпигалоидгидринов с II или III получают: а) приготовляя эмульсию эпигалоидгидрина в воде, затем суспендируя в ней II или III; б) растворяя соответственно II или III при слабом нагревании на бане, в смеси 96%-ного CH_3OH и 94%-ного CH_3COCH_3, добавляя эпигалоидгидрин и, на каждые 100 *мл* гомог. р-ра, 20 *мл* воды. Все эфиры сходны между собою по свойствам. Эфиры III легко воспламеняются. Е. Л.

4070. Исследования искусственных гуминовых кислот. Шеффер, Вельте, Цихман (Über Untersuchungen an künstlichen Huminsäuren. Scheffer F. von, Welte E., Ziechmann W.),

Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, 69, № 1—3 (нем.)

Приведены результаты изучения гуминовых к-т, изготовленных из простейших многоатомных фенолов, мол. в. которых 600—1000 (определен по Расту в расплавленной мочевине, по вязкости р-ров, по коэфф. диффузии и микрометодом мол. дистилляции); форма частиц близка к шарообразной; Э — 124 (по анализу ауматов Ва и метилированных продуктов). В процессе аутооксидации фенолов и последующей поликонденсации (или полимеризации) образуются CO_2, $(COOH)_2$ и немного CH_3COOH. По изменению скорости поглощения O_2 можно различить 4 фазы процесса: процесс ингибируется промежуточными продуктами разрушения бензольного кольца. Полученные гуминовые к-ты неоднородны; они, как и природные к-ты, могут быть разделены на фракции посредством хроматографирования или электрофореза на бумаге. Детали опытов будут опубликованы позднее. В. Н.

См. также: Физ. св-ва высокополимеров 153, 154. Полимеризация 445, 767, 909. Др. вопр. 1003

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

4071. **Замечания к статье Крейвена «Статистическая оценка точности анализов». Фишер** (Statistical estimation of the accuracy of assaying. Contributed remarks on paper by Craven C. A. U. Fisher E. A.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1955, 64, № 578, 187—188 (англ.)

Автор считает опубликованную статью Крейвена (РЖХим, 1955, 34629) весьма ценной, так как статистич. метод определения точности анализов крайне необходим как для рядовых аналитиков и исследователей, так и для руководителей лабораторий. Крит. замечания касаются вопросов о влиянии на точность анализов металлов приготовления проб и степени чистоты стеклянной посуды. А. Г.

4072. **Обсуждение получения однозначных результатов при анализе силикатов. Часть II. Мильдс, Шеринг** (Diskussion zur Vereinheitlichung der Silikatanalyse. II. Teil. Mields Martin, Schering Gerhard), Silikattechnik, 1955, 6, № 6, 241—247 (нем.; резюме англ., русс.)

Для унификации методов анализа силикатов приведено подробное описание подготовки пробы и методы определения потери при прокаливании, разложения сплавлением с содой, определения SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, CaO, MgO и щел. металлов. Часть I см. РЖХим, 1956, 1182. М. Щ.

4073. **Постановка межлабораторных анализов силикатов. Бланке** (Stellungnahme zur Gemeinschaftsanalyse von Silikaten. Blanke Martin), Silikattechnik, 1955, 6, № 6, 247 (нем.)

В целях выявления расхождений результатов анализов силикатов и накопления данных для выбора рациональных методов анализа, дающих воспроизводимые результаты, 18 исследовательскими и производственными лабораториями керамич. пром-сти Германии были произведены межлабор. анализы различных видов керамич. сырья. Установлено, что даже при применении одинаковых методов анализа наблюдаются заметные расхождения результатов различных лабораторий. Разработаны 3 вида нормальных сырьевых бюллетеней: DIN 51070, заполняемый данными, относящимися к анализам огнеупорных сырья и изделий с высоким содержанием SiO_2; DIN 51071, заполняемый данными, относящимися к анализам сырья со средним и высоким содержанием Al_2O_3; и DIN 51072, заполняемый данными, относящимися к анализам Fe_2O_3. Рекомендуется использование искусств. смесей, содержащих в соответствующей пропорции известные кол-ва всех 8 компонентов, определяемых при полном хим. анализе огнеупорных в-в. См. также РЖХим, 1956, 1182; реф. 4072. А. Г.

4074. **Гомогенное осаждение. Агтерденбос** (Neerslaan uit homogene oplossing. Agterdenbos J.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 32, 571—576 (голл.)

Обзор. Библ. 74 назв. А. Б.

4075. **Органические соосадители в аналитической химии. Кузнецов В. И.** Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 301—319 (резюме англ.)

Современное состояние вопроса. А. Б.

4076. **Удостоенная «Премии прогресса» работа Фудзивара «Изучение реакции выделения и анализа родственных элементов».** —(進歩賞藤原鎭男君（電氣通信大學助教授理學博士）『業績』類緣元素の分離分析反應に關する研究), 化學と工業 Кагаку то когё, 1953, 6, № 5, 208—211 (япон.)

Исследованы аналитич. методы определения родственных элементов, трудно разделимых хим. путем, и предложен новый метод разделения элементов [«метод извлечения плава» (МИП)]. Кратко описаны работы автора данного метода. 1. Для определения Hf в цирконии; Hf оценивают по разности между суммарным кол-вом Hf + Zr, определяемым в форме пирофосфатов, и кол-вом окисей Hf и Zr. 2. Для разделения Hf и Zr пирофосфаты Hf и Zr растворяют в HBr, прибавляют NaOH и полученные гидраты окисей обрабатывают конц. H_2SO_4. Прибавляют вновь разб. р-р HBr и слегка нагревают; Hf выделяют в форме осадка. 3. Исследованием соединений купферона с Zr и Hf установлено, что коэфф. светопоглощения купфероната Zr при конц-ии $Zr > 7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* заметно увеличивается; при конц-ии $Hf > 4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* осаждается купферонат Hf. 4. Для определения Hf в присутствии Zr спектрофотометрируют, прибавляя небольшими порциями купферон. В точках эквивалентности коэфф. светопоглощения резко повышаются (сначала для Hf, затем для Zr). Hf и Zr определяют по кол-ву израсходованного купферона. 5. Исследованием соединений Zr и Hf с металлоидами установлено, что окись Zr легче превращается в карбид, чем окись Hf, но труднее в нитрид. 6. Изучен процесс поглощения N_2 в Zr; получена кривая, показывающая зависимость поглощения N_2 от т-ры в интервале от комнатной до 1100°. 7. Изучено выделение родственных элементов при охлаждении расплавов солей; при постепенном охлаждении расплава, содержащего Na, K, Sr, Ba, Ra, Mo и W, элементы распределяются различным образом в центре и по окружности расплава. 8. Для разделения Zr и Hf спеканием пирофосфаты спекают с $CaCO_3$ и NH_4Cl при 500—900°. Пирофосфат Zr превращается в окись, а пирофосфат Hf не изменяется. После спекания пирофосфат Hf растворяют в разб. HBr. 9. Выведено ур-ние для вычисления т-ры плавления неорганич. соединений типа МХОТ (М — катион, ХОТ — анион):

$T(a_+ - a_-)^{1/2} = a - b\,[r_-(r_+)]$, где T — т-ра плавления; a_+, a_- — поляризуемости ионов; a, b — константы. Вычислены величины a, b для ряда хим. соединений. 10. МИП имеет два варианта: а) разделение, основанное на различной растворимости солей, и б) разделение, основанное на различии в поведении элементов, присутствующих в сплаве, по отношению к реактивам. Растворимость солей S выражается ур-нием: $S = A\exp(-\Delta F / kT) = A\exp(-\Delta E - T\Delta S) / kT$, где k — постоянная Больцмана; T — абс. т-ра; $\Delta F, \Delta E$ и ΔS — разности свободной и внутренней энергии и энтропий солей, находящихся в расплавленном и кристаллич. состояниях. $\lg S = a - B / T$, где a и b — постоянные для каждой соли (определены величины a, $в$ для 48 неорганич. соединений). Значение a зависит в основном от энтропии, b — от внутренней энергии в-в. 11. Для разделения Ra и Ba исследован процесс спекания хроматов Ra и Ba с NaCl. 12. Nb и Ta разделяют, пользуясь плавами их боратов, сульфатов и фосфатов. 13. Изучена взаимосвязь между растворимостью солей, коэфф. лучепреломления и радиусом ионов; для некоторых солей щел.-зем. металлов (фосфаты, ванадаты и т. п.) установлена обратная зависимость между радиусом иона и растворимостью; для галогенидов, сульфатов и т. д. — прямая. 14. На основе различной растворимости солей проведено разделение солей Zr и Hf, ванадатов щел.-зем. металлов, сульфатов, боратов и фосфатов Nb и Ta. 15. Из метаванадата K описанным методом выделен K^{40}. Ц. Ч.-д.

4077. **Техника измерений с помощью ядерного магнитного резонанса в зернистых гигроскопических материалах. Шоу, Элскен** (Techniques for nuclear magnetic resonance measurements on granular hygroscopic materials. Shaw T. M., Elsken R. H.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 3, 313—317 (англ.)

Наблюдение протонного резонанса (ПР) позволяет быстро определять влажность исследуемого материала, не нарушая его структуры. Точность таких измерений ограничивается тем, что исследуемые образцы, как правило, неоднородны и состоят из отдельных частиц, и неизбежные неоднородности постоянного магнитного поля (ПМП) ухудшают точность и воспроизводимость результатов. При опытах использовали спектрометр с постоянным магнитом на 6380 *гс* с полюсами диам. 15,2 *см* и зазором 44,5 *мм*. Поле модулировалось с частотой 50 *гц*. Катушка, в которой помещали образцы, имела длину 20 *мм* и внутренний диам. 10 *мм*. Для повышения однородности поля были использованы Ni-пластинки толщиной 0,025 *мм*, форму и положение которых подбирали эмпирически [при этом ширина линии ПР в 0,02 н. $Fe(NO_3)_3$ составляла ~ 100 *гц*]. В качестве образцов использованы порошок картофеля и зерна пшеницы. Сигналом ПР служила первая производная от кривой поглощения. Влажность (В) определяли по величине сигнала ПР, построив соответствующую калибровочную кривую. Опыты показали, что для образцов с массой 0,1—0,5 *г* при диапазоне В 7—16% погрешность составляет 0,3%. При большем содержании воды результаты неудовлетворительны, так как ширина линии ПР становится сравнимой с неоднородностью ПМП. Л. Ш.

4078. **Применение смешанных цветов при титровании окрашенных растворов. Линднер** (Anwendung von Mischfarben bei Titration farbiger Lösungen. Lindner Károly), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forschung., 1955, **102**, № 1, 37—39 (нем.)

При определении аскорбиновой к-ты титрованием 2,6-дихлорфенолиндофенолом в окрашенных пищевых продуктах (томаты, розовый картофель, переработанный с кожурой и т. д.) добавляют р-р, окрашенный в дополнительный цвет (при пурпурных и оранжевых экстрактах синий и зеленый; при синих или зеленых — красный). Погрешность определения ± 3%. Метод применим для определения аскорбиновой к-ты в кондитерских товарах, мармеладах, ликерах и т. д. Добавляемые красители не должны изменять своей окраски при титровании. М. П.

4079. **Титрование в неводной среде. I. Определение пиридиновых оснований в некоторых продуктах переработки каменноугольной смолы. Минчевский, Лада** (Miareczkowanie w środowisku niewodnym. I. Oznaczanie zasad pirydynowych w niektórych produktach przerobu smoły węglowej. Minczewski Jerzy, Łada Zygmunt), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 948—949 (польск.; резюме англ.)

Пиридиновые основания, наряду с аммиаком и кислотными составляющими, в среднем смоляном масле определяют методом потенциометрич. титрования в неводн. р-ре. Образец растворяют в смеси лед. $CH_3COOH-CHCl_3$ и титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в лед. CH_3COOH. Электродом сравнения служит Ag/AgCl-электрод, погруженный в насыщ. р-ре KCl в лед. CH_3COOH, индикаторным — стеклянный электрод. Первый изгиб кривой титрования соответствует содержанию аммиака, второй — общему содержанию пиридиновых оснований. Г. М.

4080. **Титрование в неводной среде. II. Определение фенолов в некоторых продуктах переработки каменноугольной смолы. Минчевский, Лада** (Miareczkowanie w środowisku niewodnym. II. Oznaczanie fenoli w niektórych produktach przerobu smoły węglowej. Minczewski Jerzy, Łada Zygmunt), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 950 (польск.; резюме англ.)

Метод потенциометрич. титрования в неводн. среде применен для определения фенолов в продуктах перегонки каменноугольной смолы, содержащих аммиак и пиридиновые основания. Пробу растворяют в безводн. пиридине или анилине и титруют 0,1 н. CH_3OK в смеси CH_3OH-C_6H_6 (1 : 6). При титровании применяют Ag/AgCl-электрод, погруженный в 10%-ный р-р LiCl в CH_3OH, и Sb-электрод. Г. М.

4081. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). I. Объемный метод визуального микроопределения этилендиаминтетрауксусной кислоты с применением окислительно-восстановительных индикаторов. Вебер** [Chelatometrie. I. Maßanalytische Mikrobestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit visueller Redoxindikation. Weber Peter], Mikrochim. acta, 1955, № 4, 812—820 (нем.; резюме англ., франц.)

Этилендиаминтетрауксусную к-ту (I) титруют солянокислым р-ром $FeCl_3$ (II) в присутствии вариамина В (III) и 2,2'-дипиридила (IV) в качестве индикатора. Если титровать забуференный ацетатной смесью 0,01 *М* р-р I 0,01 *М* р-ром II с добавкой 1 капли 1%-ного р-ра III в 0,1 н. HCl, то III медленно окисляется в эквивалентной точке (ЭТ); четкость перехода окраски повышается добавлением IV, который связывает ионы Fe^{2+} в ЭТ, что ведет к повышению потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+}. Благодаря этому избыточная капля р-ра II быстро окисляет III. Окраска III в присутствии IV обратимо изменяется от слабо желтой до фиолетовой. Для определения I к 50 *мл* анализируемого р-ра добавляют 5 капель 0,25%-ного р-ра IV в NH_4OH 1 : 1 и определенное кол-во 10%-ного CH_3COONa, зависящее от расхода титрующего 0,01 *М* р-ра II в HCl 1 : 50. Приливанием HCl pH р-ра доводят до 5, нагревают его до 50°, добавляют при взбалтывании каплю р-ра III и титруют р-ром II до появления фиолетовой окраски.

В конце титрования pH не должен быть <4. С поправкой на индикаторную ошибку (0,025 *мл* 0,01 *M* р-ра II) 0,37—36 *мг* этилендиаминтетраацетата Na в большинстве случаев определены с ошибкой $< 2\%$. Описанный метод применим для косвенного определения большого числа элементов, прежде всего Al. Определяемый элемент связывают избытком I и непрореагировавший I оттитровывают р-ром II. При титровании солей Fe^{3+} р-рами I следует добавлять III перед концом титрования. Н. П.

4082. Применение соли Бендера — соединения со скрыто связанным сероводородом — в качестве реактива в качественном и количественном анализе. Фишер, Феслер (Das Bendersche Salz, eine Verbindung mit latent gebundenem Schwefelwasserstoff als Reagens in der qualitativen und quantitativen Analyse. Fischer R., Fessler G.), Pharmazie, 1955, **10**, № 6, 349—362 (нем.)

В качестве заменителя H_2S предложена соль Бендера (I) ($O = C \cdot SK \cdot OC_2H_5$ или $S = C \cdot OK \cdot OC_2H_5$), легко разлагающаяся с выделением H_2S. I не имеет запаха, не требует вентиляционных установок и безвредна. Выделение металлов группы H_2S происходит при кислотности 0,2—0,5 н. по HCl; Cd — при 0,1—0,2 н.; Zn осаждают при кипении (среда 0,5—0,1 н. по HCl). При избытке I (проба со свинцовой бумажкой в парах) щел.-зем. металлы не выпадают. Приведены прописи для колич. выделения металлов группы H_2S и $(NH_4)_2S$ и метод получения I. М. Щ.

4083. Образование комплексных ионов, используемых в аналитической химии. IX. Комплексные соли меди, цинка и кадмия с ионом CN^-. Судзуки (分析化學に用いられる錯イオンの生成について.第9報.銅,亞鉛及びカドミウムのシアン錯塩について.鈴木進),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 962—964 (япон.)

Для определения константы диссоциации комплексной соли Cu [$Cu^+ + 4CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_4^{3-}$] составлен следующий гальванич. элемент: Cu — Hg | $CuSO_4$ || KCl || KCN, $CuSO_4$|Cu—Hg; электроды состоят из Cu - Hg (5% Cu); один из них погружен в 0,05 *M* $CuSO_4$, другой в смесь из 20 *мл* 0,10438 *M* KCN (Grandadam M., C. r. Acad. sci., 1925, **180**, 1598) и измеренного кол-ва 0,01 *M* $CuSO_4$. Э.д.с. определяли компенсационным методом при 25 ± ± 0,007°. $K_1 = [Cu^+][CN^-]^4/[Cu(CN)_4^{3-}] = 2{,}84 \cdot 10^{-28}$. При конц-ии KCN 0,07997 *M* $K_2 = 2{,}69 \cdot 10^{-28}$. Среднее значение $K = 2{,}77 \cdot 10^{-28}$. Для определения константы диссоциации комплексной соли Zn гальванич. элемент составляли следующим образом: Zn — Hg | $ZnSO_4$ || || KCl || KCN, $ZnSO_4$ | Zn - Hg; электроды состоят из Zn - Hg (7% Zn); один из них погружен в 0,05 *M* $ZnSO_4$, другой в смесь из 20 *мл* 0,04257 *M* KCN и измеренного кол-ва 0,01 *M* $ZnSO_4$. Измерив э. д. с., вычисляли константу диссоциации $K_1 = [Zn^{2+}][CN^-]^4/[Zn(CN)_4^{2-}] = 2{,}04 \cdot 10^{-17}$. При конц-ии KCN 0,0689 *M* $K_2 = 1{,}45 \cdot 10^{-17}$. Среднее значение $K = 1{,}75 \cdot 10^{-17}$. Для определения константы диссоциации комплексной соли Cd пользовались схемой Cd — Hg | $CdCl_2$ || KCl || KCN, $CdCl_2$ | Cd—Hg; электроды состоят из Cd - Hg (12,5% Cd); один погружен в 0,05 *M* $CdCl_2$, другой в смесь из 20 *мл* 0,05412 *M* KCN и 0,01 *M* $CdCl_2$. $K_1 = [Cd^{2+}][CN^-]^4/[Cd(CN)_4^{2-}] = 2{,}04 \cdot 10^{-17}$. Для конц-ии KCN 0,07734 *M* $K_2 = 1{,}03 \cdot 10^{-16}$. Среднее значение $K = 9{,}09 \cdot 10^{-17}$. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 37456. Ц. Ч-д.

4084. Изучение экстракции комплексов металлов. VI. Об образовании комплексов тория с 8-оксихинолином и купфероном. Дюрссен (Studies on the extraction of metal complexes. VI. On the complex formation of thorium with oxine and cupferron. Dyrssen David), Svensk kem. tidskr., 1953, **65**, № 3, 43—56 (англ.)

Изучена экстракция 8-оксихинолината и купфероната Th при помощи $CHCl_3$ и метилизобутилкетона при 25° и постоянной ионной силе водн. фазы, равной 0.1 *M* ($HClO_4$, $NaClO_4$ и NaOH). Работа велась с небольшими кол-вами Th с использованием радиоизотопа Th^{234} (UX_1). Полученные данные нельзя интерпретировать, если предположить, что Th присутствует только в виде Th^{4+} и ThX_4, где X — анион оксихинолина или купферона. Показано, что кривые могут быть описаны предложенными ур-ниями с двумя параметрами для системы с образованием комплекса. Принимается, что присутствуют все одноядерные комплексы ThX^{3+}, ThX_2^2 и ThX_4, а отношения между соседними константами комплексообразования K_n/K_{n+1} равны. Приведены приближенные значения констант K_n, а также произведение величин констант комплексообразования и коэфф. распределения незаряженных комплексов ThX_4. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 642. Д. С.

4085. Изучение экстракции комплексов металлов. VII. Колориметрическое определение урана путем экстракции 8-оксихинолином (оксином). Хёк (Studies on the extraction of metal complexes. VII. Colorimetric determination of uranium by extraction with 8-hydroxyquinoline (oxine). Hök Brita), Svensk kem. tidskr., 1953, **65**, № 6, 106—113 (англ.)

Изучены условия экстракции с помощью р-ра 8-оксихинолина (I) в $CHCl_3$ и возможность колориметрич. определения U. Оптимальная экстракция наблюдается при pH 4—9. Экстрагирование можно проводить без добавления буферного р-ра, поскольку сама система I — $CHCl_3$ — вода является буфером (pH 3). Для получения калибровочной кривой 2 *мл* стандартного р-ра UO_2^{2+}, 0,05 *M* по $HClO_4$ и содержащего 0,05—0,60 *мг* U, взбалтывают с двумя порциями по 5 *мл* каждая 0,1 *M* р-ра I в $CHCl_3$. Оптич. плотность р-ра измеряют на спектрофотометре при 425 *мμ*, относительно $CHCl_3$, вводя поправку на нулевой р-р, приготовленный в аналогичных условиях с 0,05 *M* $HClO_4$. При определении 0,297 и 0,371 *мг* U найдено соответственно 0,300±0,005 и 0,368±0,007 *мг* U. Распределение между двумя фазами изучалось как функция конц. анионов различных органич. к-т HX (напр. ацетилацетон, тиофенкарбонилтрифторацетон, коричная, салициловая, динитробензойная к-ты). Опыты проводились следующим образом: 10^{-3}—10^{-4} *M* р-р UO_2^{2+} взбалтывают при различном pH с равным объемом р-ра к-ты HX, растворенной в несмешивающемся с водой р-рителе, и определяют конц-ию в каждой из фаз. Установлено, что I является более сильным комплексообразующим реактивом, чем все приведенные выше органич. к-ты. Описаны методы определения U в органич. и водн. фазах при помощи роданида и трифторацетона. В. Ш.

4086. Изучение экстракции комплексов металлов. VIII. Экстракция La, Sm, Hf, Th и U (6+) в присутствии 8-оксихинолина и купферона. Дюрссен, Дальберг (Studies on the extraction of metal complexes. VIII. The extraction of La, Sm, Hf, Th, and U (VI) with oxine and cupferron. Dyrssen David, Dahlberg Viktoria), Acta chem. scand., 1953, **7**, № 8, 1186—1196 (англ.)

Изучена экстракция оксихинолинатов и купферонатов La^{3+}, Sm^{3+}, Hf^{4+}, Th^{4+} и UO_2^{2+} хлороформом и метилизобутилкетоном (I). Экстракцию производили при 25° из р-ров с постоянной ионной силой (0,1 *M*), достигаемой добавлением $HClO_4$, $NaClO_4$ и NaOH. Конц-ии в-в в обеих фазах равного объема определяли радио-

метрически или спектрометрически [U (6 +)]. Растворимость в $CHCl_3$ оксихинолинатов Th^{4+}, UO_2^{2+} и Sr^{2+}, купфероната La^{3+} и растворимость в I оксихинолината Th^{4+} и купфероната La^{3+} составляет 10^{-4} *моль/л*; в связи с чем конц-ия металлов в исходных р-рах не должна превышать 10^{-3} *моль/л* во избежание выпадения осадков (оксихинолин и купферон были взяты соответственно в конц-иях 0,1—0,5 и 0,005—0,010 *M*. Оксихинолинаты изученных элементов извлекаются $CHCl_3$ несколько лучше, чем I. За исключением U (6+) последовательность перехода элементов в органич. фазу определяется величинами зарядов и радиусов ионов; $\lg[A^-]$ (pA, отвечающий 100%-ному извлечению элемента) для Hf, Th, Sm и La равен ~12; 9; 6 и 5,5 соответственно; pA для UO_2^{2+} равен ~10. Th и UO_2^{2+} при pA < 4 реэкстрагируются в водн. фазу, что, вероятно, объясняется образованием отрицательно заряженных комплексов; константа нестойкости комплекса $[UO_2A_3^-] = 10^{-23,76}$. Купферонаты значительно лучше извлекаются I, хотя сам купферон более растворим в $CHCl_3$. I извлекает на 100% лишь Hf и Th; максим. степень извлечения U (6 +), Sm и La составляет соответственно ~60, 90 и 80%; pA максим. извлечения Hf, Th, U (6 +), Sm и La равен ~8; 7; 6; 4 и 3 соответственно. Установленные различия в экстрагируемости изученных элементов позволяют применять экстракционное разделение их смесей. М. С.

4087. Изучение органических реактивов для анализа. I. α-Фурилдиоксим. Синра, Исикава (有機分析試藥に關する研究. 第一報.L-フリルジオキシムについて. 新良宏一郎,石川光二) 日. 本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 4, 271—273 (япон.)

Для получения α-фурилдиоксима (I), используемого для определения Ni^{2+}, фуроин (Fischer E., Ann., 1891, **211**, 214) окисляют NH_4NO_3 в присутствии соли Cu, обрабатывают р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ в CH_3OH (Macnair D. S., Ann., 1882, **258**, 226) и полученный р-р выпаривают под вакуумом (Reed S. A., Bank C. V., J. Organ. Chem., 1947, **12**, 792). Сиропообразный р-р выливают в кипящую воду и полученный I несколько раз перекристаллизовывают (кристаллич. I при 90—100° теряет кристаллизационную воду и затвердевает, а при 167—168° плавится). В полученном I присутствует 50% анти-формы, образующей с Ni^{2+} нерастворимый комплекс. Ц. Ч.-д.

4088. Амальгамы в качестве вспомогательного средства при косвенных определениях с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Вебер (Amalgame als Hilfsmittel indirekter Mikrobestimmungen mit Äthylendiamintetraessigsäure. Wehber Peter), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 911 (нем.; резюме англ., франц.)

Автор предлагает амальгамы в качестве восстановителей для определения ряда элементов, которые не могут быть непосредственно определены комплексометрич. титрованием (Schwarzenbach G., Die komplexometrische Titration, Stuttgart, Enke, 1955, 84). При восстановлении соответствующих элементов до определенной валентности или до металлич. состояния без доступа воздуха, в слабокислый анализируемый р-р переходит эквивалентное кол-во ионов металла-восстановителя (Zn^{2+} в случае Zn-амальгамы, Cd^{2+} — в случае кадмиевой). Полученный р-р отделяют от амальгамы и титруют этилендиаминтетрауксусной к-той. Н. П.

4089. Применение системы Tl^{3+}/Tl^{+} в качестве индикатора pH. Ранке-Мадсен, Кергор (On the use of a thallic-thallous system as a pH indicator. Rancke-Madsen E., Kjaergärd T.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 293—298 (англ.)

Применение р-ра смеси солей Tl^{3+} и Tl^{+} как индикатора pH основано на том, что образующаяся в результате гидролиза Tl_2O_3 мало растворима и выпадает в осадок, вследствие чего конц-ия Tl^{3+}, а следовательно и окислительно-восстановительный потенциал системы Tl^{3+}/Tl^{+} зависит от pH, в то время как конц-ия Tl^{+} от pH не зависит. В качестве редоксиндикатора добавляли р-р смеси KI и крахмала. При титровании р-ра, состоящего из смеси 0,2 *мл* 0,0642 *M* $Tl(NO_3)_3$ и 0,2 *мл* 0,060 *M* $TlNO_3$, 0,5 *мл* 0,01078 *M* KI и 1%-ного р-ра крахмала при помощи 0,1 н. HNO_3, первый переход окраски из желтой в синюю соответствует pH 7,27. Этот переход хорошо воспроизводим со средним отклонением в 0,06 ед. pH. Второй переход окраски р-ра (в бесцветную) при pH 4,21 менее точно и труднее воспроизводим, чем первый. Исследовано влияние конц-ии компонентов р-ра на pH первого и второго переходов окраски. Показано, что предлагаемая система может служить индикатором при титровании карбонатов; первая ступень титрования: $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$. А. Г.

4090. Применение некоторых органических соединений для амперометрического титрования. Мусина Т. К., Сонгина О. А., Уч. зап. Алма-Атин. гос. пед. ин-та, 1955, **6**, 125—131

На капельном Hg-катоде в аммиачном р-ре в присутствии Na_2SO_3 α-бензоиноксим дает ясно выраженную волну восстановления с двумя перегибами. Область диффузионного тока начинается при потенциале 1,4 и 1,6 *в* относительно меркурйодидного электрода. На Pt-катоде бензоиноксим не восстанавливается. α-Нитрозо-β-нафтол восстанавливается на капельном Hg-катоде в присутствии аммиака, а на Pt-электроде он дает лишь слабовыраженную волну. 8-оксихинолин восстанавливается на капельном Hg-катоде при $E_{1/2}$ —1,14 *в* (pH 2,8) и —1,61 *в* (pH 12). Получить волну восстановления на Pt-Au-,W- и Ta-электродах не удалось. Пирогаллол на капельном Hg-электроде в катодной области не дает волны; при анодной поляризации наступает окисление самой ртути. На Pt-электроде получены вполне отчетливые анодные кривые, соответствующие окислению пирогаллола. Окисление пирогаллола происходит в слабоаммиачной среде, причем область диффузионного тока пирогаллола лежит при потенциале + 1,0 *в*. Антраниловая к-та и бензидин не проявляют полярографич. активности ни на Pt-, ни на Hg-электроде в катодной и анодной областях. В. С.

4091. О применении простых индикаторного электрода и электрода сравнения для потенциометрического титрования в неводных растворителях. Цейдлер (Über die Verwendung einfacher Indicator- und Bezugselektroden bei potentiometrischen Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Zeidler Hans), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 4, 251—253 (нем.)

Для потенциометрич. титрования аминов в метаноле, этаноле, пропаноле, бутаноле, ацетонитриле, уксусном ангидриде и лед. CH_3COOH в качестве индикаторного электрода применяют золотую пластинку с общей поверхностью ~1 *см*². Pt, Sb, Bi и Ni менее пригодны, а Ag, Sn, Fe, Zn, Al и Cu вообще непригодны. В качестве электрода сравнения используют цилиндрич. сосуд, заканчивающийся снизу пластинкой из пористого стекла диам. 1 *см*, и заполняемый насыщ. р-ром ацетата меди в лед. CH_3COOH; в сосуд вставлен угольный стержень из батареи для карманного фонаря. Описанный электрод пригоден для потенциометрич. полумикротитрования. Если скачок потенциала имеет место в присутствии значительных кол-в нейтрализованного амина, то в титруемый р-р целесообразно вводить

добавки хингидрона. Добавки хингидрона необходимы также при определении окиси этилена потенциометрич. титрованием свободного основания, образующегося при взаимодействии окиси этилена с избытком амингидрохлорида. Н. П.

4092. **Предусматривание кривых потенциометрических определений. Курсье** (Prévision des courbes de dosages potentiométriques. Coursier J.), Analyt. chim. acta, 1954, **10**, № 2, 182—191 (франц.)

Путем изучения кривых поляризации можно объяснить явления, наблюдаемые вблизи конечной точки при потенциометрических определениях, а также аномалии, наблюдаемые в некоторых случаях. Эксперим. определение окислительно-восстановительных потенциалов позволяет интерпретировать роль медиаторов, т. е. окислительно-восстановительных систем, способных быстро фиксировать электродные потенциалы и приходящих с большой скоростью в хим. равновесие с другими системами, электродные потенциалы которых (более или менее постоянные) устанавливаются только после продолжительного времени. П. А.

4093. **Применение метода поляризованных электродов для решения некоторых задач аналитической химии. Филибер** (Application de la méthode des électrodes polarisées à la résolution de quelques problèmes de chimie analytique. Philibert H.), Méd. trop., 1955, **15**, № 3, 356—365 (франц.)

Метод титрования с заторможенной конечной точкой применен для определения Hg^{2+} и J^-. В обоих случаях в качестве электрометрич. индикатора конца титрования использована система $J_2 - 2J^-$. К анализируемому р-ру перед началом титрования добавляют 1 каплю свежеприготовленного 10%-ного спирт. р-ра J_2. При определении Hg^{2+} на 100 *мл* анализируемого р-ра добавляют 2 *г* $NaNO_3$ или Na_2SO_4 в качестве индифферентного электролита. К Pt-электродам во время титрования приложена разность потенциалов 10 *мв*. Р-р Hg^{2+} титруют при перемешивании магнитной мешалкой 0,1 н. р-ром KJ. Против ожидания, до наступления конечной точки титрования (КТТ) в системе протекает заметный ток, объясняемый повышенной растворимостью и диссоциацией HgJ_2 в момент ее образования. Кривая титрования, построенная в координатах сила тока—объем добавленного р-ра KJ, имеет максимум, появление которого совпадает с образованием видимых следов осадка HgJ_2. Соответствующее этому моменту ионное произведение HgJ_2 $(2 \cdot 10^{-10})$ значительно превышает общепринятую величину. Непосредственно перед КТТ ток в системе резко падает и, достигнув минимума, резко возрастает. Во избежание преждевременного образования осадка HgJ_2 при действии индикатора титрование ведут в слабоазотнокислом р-ре, а каплю р-ра J_2 вводят в воду, используемую для разбавления анализируемого р-ра. При соблюдении этих условий 5—200 *мг* Hg определяют с погрешностью $\leqslant 0{,}4\%$. Описанный метод титрования дает удовлетворительные результаты при аргентометрич. определении J^- в присутствии или в отсутствие Br^-. К анализируемому р-ру добавляют 40 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и разбавляют его до 100 *мл*; электроды поляризуют при разности потенциалов 25 *мв*. 10—490 *мг* KJ определены с погрешностью $\leqslant 0{,}3\%$. Примерно та же погрешность отмечена при титровании смесей, в которых кол-во J^- превосходит кол-во Br^-. Если основным компонентом смеси является Br^-, погрешность определения J^- составляет 0,9%. Добавление декстрина в обоих случаях увеличивает погрешность. Оксидиметрич. определение J^- методом титрования с заторможенной конечной точкой основано на его окислении р-ром хлорамина Т в сильносолянокислой среде. В начале титрования ток не проходит через систему, но постепенно возрастает до максимума по мере выделения свободного J_2. Справа от КТТ появляется второй максимум, отвечающий превращению J_2 в JCl. По положению этого максимума рассчитывают содержание J^-. Для определения Br^- метод титрования хлорамином Т непригоден. Метод поляризованных электродов применим для титрования Fe^{2+} и $Fe(CN)_6^{4-}$ р-ром $K_2Cr_2O_7$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 16534. Н. П.

4094. **Кондуктометрическое титрование с применением измерительного моста с непосредственным отсчетом типа GM 5536. Хасе** (Conductimetric titration with the direct-reading measuring bridge GM 5536. Haase M.), Philips Serv. Sci. and Ind., 1955, **2**, № 2. 1—5 (англ.; резюме нем., франц.)

Прибор питается от промышленной сети и состоит из: 1) мостовой цепи, двумя плечами которой являются электроды, погруженные в р-р, а двумя другими — два спаренных переменных конденсатора, 2) лампового генератора синусоидальных колебаний частоты 4000 *кгц*, 3) 4-каскадного усилителя, 4) полосового фильтра с полосой пропускания 2000—6000 *кгц*, 5) фазочувствительного кольцевого детектора, 6) стрелочного измерительного прибора типа микроамперметра со шкалой на 500 *μа*. Диапазон измерения разбит на 6 переключаемых поддиапазонов. Усиление регулируется омич. аттенюатором. Питающее мост напряжение можно ступенчато изменять при помощи переключателя. Мостовая схема включения при двух электродах в р-ре обеспечивает необходимую температурную компенсацию. Прибор применим для микроопределений без спец. микроэлектродов и обладает большой чувствительностью. Конечная точка эквивалентности в самом чувствительном диапазоне определяется по перемене знака отклонения стрелки. Ф. Б.

4095. **Влияние металлической пластинки на результаты высокачастотного титрования. Масуи** [コイル型高周波分析器に於ける金属板（S板）の効果.桝井雅一郎], 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 530—534 (япон.)

При применении ВЧ-генератора и введении пробы в катушку, помещение Cu-пластинки у одного из концов катушки, как правило, приводит к увеличению чувствительности и исчезновению максимумов и минимумов, наблюдаемых обычно на кривой конц-ия—сила тока. Приведены кривые, у которых понижение кривой, наблюдаемое при 5—6 н., обусловлено уменьшением проводимости при ~ 20 *мгц*. Применение указанной Cu-пластинки дает возможность вести титрование с изменением конц-ии р-ров.

Chem. Abstrs., 1954, **48**, № 16, 9114; K. Kitsuta.

4096. **Анализ при помощи электронного поляроскопа. Гейровский** (Analysis with the electronic polaroscope. Heyrovský J.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 600—609 (англ.; резюме франц., нем.)

С помощью электронного поляроскопа Гейровского получают кривые зависимости dV/dt от V, где V — напряжение, t — время. Ячейка соединена с катоднолучевой трубкой цепью, включающей конденсатор ($c' = 0{,}005$ *μф*) и сопротивление (100 *ом*). Напряжение V меняется от 0 до -2 *в*. Искомая конц-ия и кол-во деполяризатора, прошедшего через ячейку, в интервале напряжений $(V_2 - V_1)$ пропорциональны величине: $\Delta/\Delta' (V_2 - V_1) c'$, где Δ и Δ' — площади зубца и ее дополнения на диаграмме $(dV/dt) - V$. При измерениях применяют струйчатый или капельный Hg-электрод; в последнем случае получают менее воспроизводимые результаты. При помощи описанного прибора определяют компоненты лекарственных смесей, напр. сульфамиды ($6-8 \cdot 10^{-4}$ *M* в 1 *M* H_2SO_4), местные наркотики в ацетатном буферном р-ре. В 1 н. LiOH напаве-

рин, кодеин и пилокарпин дают зубец при —1,6 *b*. Полярографически неактивные вещества, напр. пенициллин, определяют благодаря изомеризации при положительных потенциалах в пенициллиновую к-ту (зубец при —1,0 *b*). Во избежание быстрого уноса этих соединений применяют капельной электрод. Метод пригоден для определения в смесях витаминов группы В и антибиотиков (на фоне 1 *M* H_2SO_4, 1 *M* KOH, 1 *M* NaOH). При определении кетостероидов добавляют 20% спирта. Минимально определимая конц-ия $2 \cdot 10^{-5}$ *M*. Я. Г.

4097. Полярографический анализ. XV. Влияние малорастворимых солей на чувствительность полярографического анализа (1). Исибаси, Фудзинага, Мацуока [ポーラログラフ法による分析化學的研究. 第15報難溶性塩の溶解に基づく妨害についての基礎研究（その1）石橋雅義，藤永太一郎，松岡學], 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 9, 750—752 (япон.)

Присутствие в индиферентном электролите малорастворимых солей As, Bi, Sb, Sn, Pb и Cd ведет в некоторых случаях к появлению волн восстановления и мешает полярографич. определению других металлов. $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.) следующие: в 0,1 н. KCl для As — 1,1, Bi — 0,8; Sb — 0,16; Sn^{2+} — 0,65 и — 1,05; в 1 н. H_2SO_4 для Pb — 0,485; в 1 н. NaOH для Bi — 0,73, Cd — 0,80; в 1 н. $NH_4OH + NH_4Cl$, для As — 0,8; Sb — —0,91, Sn^{2+} — 0,8; Pb — 0,48 *b*.

Chem. Abstrs., 1954, 48, № 6, 3183; K. Yamasaki.

4098. Применение полярографического метода для анализа нефтяных вод. Определение некоторых анионов (иодид-, бромид- и сульфид-ионов). Гемала, Марек, Валчикова [Použití polarografického metod pro rozbor vod naftových ložisek. Stanovení některých aniontu. (jodidu, bromidu a sirníků). Hemala M., Marek J., Valčiková Z], Sb. prací výzkumn. úst., 1955, **E**, № 4—8, 111—123 (чеш.; резюме русс., нем.)

Ионы J^- и Br^- в нефтяных водах определяют окислением соответственно до JO_3^- и BrO_3^- и полярографированием последних. Иодиды окисляют гипобромитом в щел. среде (0,05 *M* NaBrO в 2,5 *M* NaOH) и разрушают избыток окислителя добавлением насыщ. р-ра Na_2SO_3. Бромиды окисляют в незабуференном слабощел. р-ре гипохлорита (1 *M* NaClO в 0,1 *M* NaOH) и последующим упариванием р-ра досуха разрушают непрореагировавший избыток окислителя. Непосредственно после окисления, ион JO_3^- определяют полярографически на фоне 0,2 *M* NaOH. Остаток от выпаривания р-ра бромата растворяют в слабокислом HCl 0,1 *M* $CaCl_2$, чтобы окончательный р-р имел нейтр. или слабощел. р-цию. В этом р-ре определяют бромат поляр графич. методом. Описанные способы позволяют определять Br^- и J^- при любом избытке остальных галогенидов. Сульфиды определяют количественно по высоте анодной волны на фоне 0,1 *M* NaOH. Методы специфичны и позволяют определить до 0,1 *мг/л* указанных элементов без их предварительного концентрирования или отделения. Н. П.

4099. Новый метод электрохимической сепарации минералов. Рожкова Е. В., Щербак О. В. В сб.: Исследование минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1955, 67—74

Разработан метод разделения на основе электропроводности циркона, граната, пирита, церуссита, галенита, медного колчедана и других минералов с большим уд. весом. В качестве катода используется Hg, которая с Fe, осаждающимся на поверхности минералов-проводников (МП), образует амальгаму, способствующую смачиванию Hg этих материалов; последние в результате этого погружаются под поверхностную пленку Hg. Полупроводники (ПП) и непроводники (НП), не смачивающиеся Hg, остаются на поверхности последней. Основной частью прибора является стеклянный сосуд диам. ~ 50 *мм* и высотой 65—75 *мм* с краном. Отрицательный полюс источника постоянного тока присоединяют к Pt проволоке, впаянной в дно сосуда. Анодом служит Fe-спираль, расположенная в верхней части сосуда. В сосуд наливают электролит (р-р $FeCl_3$, 300 *г/л* и $CaCl_2$, 230—250 *г/л*), содержащий минералы в кол-ве, необходимом для покрытия катода примерно в один слой. Продолжительность действия тока при $Д_k = 5 а/дм^2$ для МП с $\rho = 10^{-6} - 10^1$ составляет 1—1,5 мин., для МП с $\rho = 10^{-1} - 10^3$ 3,5—5 мин и для ПП 15—25 мин. при $Д_k$ до 10 *а/дм²*. По окончании процесса сливают в отдельные стаканы «нижнюю» часть ртути, электролит и «верхнюю» часть ртути, насыщенную МП вместе с НП на ее поверхности. Из этой ртути отмывают водой НП, а затем МП. Извлечение МП производят путем окисления Fe-пленки на их поверхности при помощи H_2SO_4 (1 : 20), или 4—6%-ной HNO_3, или выдерживанием в воде. Минералы всплывают на поверхность Hg, с которой их смывают водой на фильтр и промывают 0,05—0,1 н. HCl и водой. Метод применим при исследовании состава руд, шлихов или дробленых пород и для выделения пирита из тяжелой фракции осадочных пород. И. М.

4100. Хромато-полярографические исследования. III. Разделение смеси изомеров нитросоединений методом распределительной хроматографии. Кемуля, Сибильская, Гейслер (Badania cromato-polarograficzne. III. Rozdzielanie mieszanin izomerów związków nitrowych metodą chromatografii podziałowej. Kemula Wiktor, Sybilska Danuta, Geisler Jan), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 643—652 (польск.; резюме англ., русс.)

При разделении *м-*, *о-* (по 0,8 *мг*) и *п-* (0,4 *мг*) нитроанилинов применяли колонку высотой 290 *мм* с внутренним диам. 5,5 *мм*, наполненную ионообменной смолой, насыщ. C_6H_6 (соотношение смола: C_6H_6=1:1,8). Р-ритель 0,2 *M* KJ в 30%-ном водн. р-ре CH_3OH; скорость вытекания 16 *мл/час*. Для *п-*, *м-* и *о-* нитрофенолов (I) (по 0,8 *мг*) применяли колонку высотой 280 *мм* с внутренним диам. 5,5 *мм* (соотношение смола:$CHCl_3$ = 1 : 4,4). Скорость вытекания 8 *мл/час*. Р-рителем для *п-* и *м-* I служил водн. р-р фосфатного буфера (pH 7,2), 0,2 *M* по KJ, а для *о-*I карбонатный буферный р-р (pH 10). Для *о-* и *п-* хлорнитробензолов (по 1,7 *мг*) применяли колонку длиной 545 *мм* с внутренним диам. 9,5 *мм* (соотношение смола: гептан = = 1 : 1,4). Скорость вытекания 20 *мл/час*. Р-ритель 77,5%-ный водн. р-р CH_3OH. Показана возможность разделения смеси 1-хлор-2,4-динитробензола, *о* и *п*-хлорнитробензолов и 1,4-дихлоро-5-нитробензола в продуктах нитрования хлорбензола. Применяли колонку высотой 870 *мм* с внутренним диам. 9,5 *мм*. Соотношение смола: гептан = 1 : 1,4. Скорость вытекания 18,5 *мл/час* Все вытекающие р-ры полярографировали при —0,9 *в* на микрополярографе Гейровского или на спец. аппарате, автоматически регистрирующем напряжение тока во времени. Сообщение II см. Roczn. Chem., 1952, 26, 696. Э. М.

4101. Хромато-полярографические исследования. IV. Использование каталитического эффекта для определения в вытекающем растворе веществ, не восстанавливающихся на капельном электроде. Разделение бруцина и стрихнина. Кемуля (Badania chromatopolarograficzne. IV. Wyzyskanie efektu katalitycznego do oznaczania w wycieku substancyj nie reduku-

jących się na kroplowej elektrodzie. Rozdzielanie brucyny i strychniny. Kemula Wiktor), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 653—655 (польск.; резюме англ., русс.)

Полярографическое определение алкалоидов (бруцина и стрихнина) основано на их свойстве вызывать каталитическую волну Н на Hg-электроде. 0,276 *мг* бруцина и 0,232 *мг* стрихнина предварительно разделяли хроматографич. методом на колонке длиной 40 *мм* с внутренним диам. 8 *мм*, наполненной 0,75 *г* ионообменной смолы, насыщ. C_6H_6. Р-рителем служил 30%-ный р-р C_2H_5OH, насыщ. C_6H_6 и содержащий 0,05 *M* боратный буферный р-р (рН 8) и 0,01 *M* KJ. Скорость вытекания 8,3 *мл/час*. Э. М.

4102. Электрохроматографические ряды. Сато, Норрис, Стрейн (Electrochromatographic sequences. Sato T. R., Norris William P., Strain Harold H.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 2, 267—271 (англ.)

На примере электрохроматографич. разделения смесей Ag^+, Ni^{2+} и Cu^{2+} на простой или пропитанной кремневой к-той целлюлозной бумаге толщиной 0,75 — 1,25 *мм* (несколько опытов проведено на бумаге из стеклянного волокна и на замше) показано, что последовательность расположения ионов в электрохроматографич. рядах зависит от природы и состава электролита и сорбируемости ионов бумагой. Разделение смеси Sc и Ce при электрохроматографии в молочной к-те (I) зависит от их селективной сорбции бумагой. Разделяемость повышается с понижением конц-ии I; при низких конц-иях I разделяемость ухудшается. В 4 *M* NH_4OH с барьером, содержащим KCN (полоска бумаги, пропитанная KCN), наблюдаются следующие ряды: Ba, Sr, Ca и Ag, Ni, Cu. Ионы Cu^{2+} сильно сорбируются бумагой в аммиачных р-рах, но $Cu(CN)_2$ в этих условиях не сорбируется. Добавление комплексообразователей может изменить направление движения ионов и облегчить отделение некоторых ионов от других, например Cu от щел.-зем. Для радиоактивных ионов в 0,1 *M* I найден следующий ряд: Cs^{137} + Rb^{86}, Sr^{90}+ Ca^{45}, Co^{60}, Cu^{64}, Ce^{144}, U^{233}. Hg^{203}, Nb^{95}, Zr^{95} в 0,1 *M* I не перемещаются. U^{233}, Pu^{239} и Th^{230} медленно разделяются в последовательности U, Pu, Th. 0,01 *M* U отделяется от 0,01 *M* Th (1 час, напряжение 22 *в/см*); оба иона отделяются от Zr и Hf. Электрохроматография в I может быть использована для отделения Ra от продуктов его распада. Добавка органич. к-т изменяет ряд разделения Th, UO_2^{2+} и ZrO^{2+}. В 0,1 *M* HCOOH, гликолевой, глюконовой, I, малоновой, янтарной и хлоруксусной к-тах UO_2^{2+} движется к катоду быстро, Th медленно, ZrO^{2+} не движется или образует диффузную зону в направлении анода. В винной к-те ZrO^{2+} и Th дают диффузные зоны в направлении анода, в $H_2C_2O_4$ наблюдается перемещение в сторону анода в последовательности ZrO^{2+}, UO_2^{2+}, Th. Л. Я.

4103. Хроматография на бумаге неорганических ионов. X. Изучение перренатов и пертехнецатов и некоторых других неметаллических ионов. Ледерер (Paper chromatography of inorganic ions. X. A study of rhenium, technetium and some other non-metals. Lederer M.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 2, 146—150 (англ.; резюме франц., нем.)

Изучена хроматография на бумаге (с применением радиоактивных изотопов) ReO_4^-, TcO_4^-, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, PO_4^{3-}, TeO_3^{2-}, J^- и SCN^- (продолжительность проявления 17 и 4 часа в зависимости от периода полураспада) в бутиловом спирте, насыщ. 1 н. HCl, 1 н. HNO_3, 1,5 н. HNO_3 или 1.5 н. NH_4OH. В предыдущих опытах было установлено, что величина R_f не зависит от р-рителя, если между данным ионом и анионом р-рителя не образуется комплекса, и что при хроматографировании в бутиловом спирте, насыщ. (при встряхивании) 1,5 н. NH_4OH, R_f многовалентных анионов равно нулю, тогда как одновалентные анионы перемещаются с различной скоростью. Первое наблюдение подтверждено опытами с ReO_4^-, TcO_4^-, MoO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, SeO_3^{2-}; второе — опытами с J^-, SCN^-, TeO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, MoO_4^{2-}. Последовательность перемещения анионов: $J^- < SCN^- < ReO_4^- < TcO_4^-$. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 37470. Н. С.

4104. Анализ неорганических соединений методом хроматографии на бумаге. Часть VI. Дальнейшее изучение процессов разделения и определения лантанидов. Поллард, Мак-Оми, Стивенс (The analysis of inorganic compounds by paper chromatography. Part VI. Further studies on the separation and detection of lanthanons Pollard F. H., McOmie J. F. W., Stevens H. M.), J. Chem. Soc., 1954, Oct. 3435—3440 (англ.)

Исходные р-ры нитратов готовили следующим образом: 2—3 *мг* окисла или нитрата растворяли в нескольких каплях 2 н. HNO_3, р-р упаривали досуха и остаток растворяли в 0,25—0,5 *мл* воды. Были приготовлены р-ры смесей La-Ce, La-Pr, La-Sm и др. Высушенные на полосках фильтровальной бумаги ватман № 1 пробы р-ров опрыскивали 1) 2 %-ным спиртовым р-ром пирогаллол-4-карбоновой к-ты ($Py \cdot CO_2H$), а затем насыщ. р-ром $NaHCO_3$; полоски выдерживали на воздухе несколько минут или осторожно нагревали, а затем исследовали; 2) водн. р-ром пурпурата аммония (мурексида); полоски исследовали после выдержки в парах NH_3; 3) ~ 1%-ным р-ром 8-оксихинолина в 50%-ном спирте; 4) р-ром тетраоксифлавонола (морина) в 50%-ном спирте. Высушенную полоску наблюдали в УФ-свете. С $PyCO_2H$ и мурексидом лантаниды меньшего атомного веса немедленно дают различную окраску; элементы большего атомного веса дают более слабую окраску. Последние, будучи более слабыми основаниями, с большей легкостью осаждаются в щел. среде и не дают качеств. р-ций. С 8-оксихинолином и морином флуоресцируют лантаниды, имеющие наиболее устойчивую электронную конфигурацию (La, Gd, Lu). Все перечисленные выше реактивы могут применяться для открытия отдельных лантанидов и для отличия цериевой и иттриевой подгрупп. Описано разделение лантанидов на колоннах и применявшиеся р-рители. Сообщение V см. J. Chem. Soc., 1952, 4730. Е. Т.

4105. Градиент и скорость в хроматографии на бумаге. Аккерман, Кассиди (Gradient and rate aspects in paper chromatography. Ackerman Betty-Jean, Cassidy Harold G.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 12, 1874—1876 (англ.)

Измерения градиента конц-ии проявителя при восходящей и нисходящей хроматографии на 10 сортах кондиционированной бумаги (18 час) [Kowkabany G. N., Cassidy H. G., Analyt Chem., 1952, **24**, 643] показали, что градиент, выражаемый отношением веса жидкости к весу сухой бумаги, уменьшается в направлении от поверхности жидкости к переднему краю напр., согласно кривым (имеющим S-образную форму) от 2 и 1,6 соответственно до 0,4 и 0,65. На 141 жидкости (по 6 полос для каждой из них) было проверено наличие связи между структурой в-ва и скоростью проникновения жидкости в бумагу ватман № 1. Измерения производили по установке Рокленда и Данна (Rockland L., Dunn M., Science, 1949, **109**, 539) на полосках 132×10×18 *мм* (широкий край обращен кверху), при 23—28°, восходящим методом. Были выявлены качеств. закономерности без их колич. выражения: кривые зависимости h^2 от t представляют собой прямые; у быстро

перемещающихся жидкостей — выпуклые по отношению к оси времени. Для данной группы гомологов скорость подъема уменьшается с увеличением числа атомов С; этой закономерности не подчиняются первые члены рядов, имеющие 1—3 атома С. Н. С.

4106. **Неорганическая хроматография на бумаге. XX. Разделение солей урана, ванадия и хрома и их использование при систематическом анализе редких металлов. Харасава, Сакамото** (無機ペーパークロマトグラフイに關する研究. 第20報. ウラン, ヴアナジン, クロム塩の分離と稀有金属の系統的分析法への應用. 原澤四郎, 坂本隆), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 4, 258—259 (япон.)

Хромат и ванадат Na и карбонат UO_2^{2+} могут быть разделены проявлением при помощи смеси ацетон-CH_3COOH-вода. Смесь ацетон-HCl-вода более предпочтительна. Опрыскиванием р-ром $K_4[Fe(CN_6)]$, а затем HCl соль уранила и ванадат фиксируются в виде бурого ферроцианида уранила и зеленовато-желтого ферроцианида ванадия. Сообщение XIX см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1952, **73**, 614—618.

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 19, 9855, K. Yamasaki.

4107. **Разделение и анализ газов и летучих жидкостей газовой хроматографией. Паттан, Льюис, Кей** (Separation and analysis of gases and volatile liquids by gas chromatography. Patton H. W., Lewis J. S., Kaye W. I.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 170—174 (англ.)

Для хроматографич. разделения применяли стеклянную колонку (высота 110 *см*, диам. ~ 0,5 *см*), наполненную активированным древесным углем, силикагелем или Al_2O_3 (30—50 меш.). Пробу жидкости (0,01—0,1 *мл*) впрыскивали шприцем через резиновый колпачок, газы (< 15 *мл*) переводили из особых сосудов, газ (N_2, H_2, CO_2) пропускали через счетчик с игольчатым клапаном со скоростью 50 *мл/мин*, при определенной т-ре (25—250°), в зависимости от адсорбента и в-ва, при постоянном давлении. Газ проходил через видоизмененный индикатор (Gow-Mac Instrument Co., Madison N. J.), работающий на основе изменения теплопроводности и представляющий четырехплечий мост сопротивления Уитстона, соединенный с потенциометром (0—6 и 0—30 *мв*), автоматически отмечающим изменение напряжения во времени при прохождении через индикатор газа, выходящего из колонки. Результаты разделения и анализа представлены кривыми; по ординате отложено напряжение в *мв*, по абсциссе — время в мин., зависящее для каждого компонента от степени его удерживания адсорбентом. Анализируемые в-ва идентифицируют по времени, прошедшему между введением образца в систему и моментом пика в индикаторе с поправкой на время прохождения через систему. Кол-во компонента определяют по площади, ограниченной пиком. Чувствительность метода для H_2, CH_4 и C_2H_6 ~ 0,01%, для углеводородов с 3 и 4 атомами С ~ 0,2%. Погрешность 1—2%. Н. С.

4108. **Облегчение чтения хроматограмм в свете Вуда. Савойя** (Facilitazione per la lettura in luce di Wood di cromatogrammi. Savoia F.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1954, **30**, № 1—2, 33—34 (итал.)

Обозначения на хроматограммах на бумаге наносят флуоресцирующими в свете Вуда чернилами следующего состава: 0,25 *мг* сульфата хинина растворяют в 20 *мл* воды и добавляют 25 *мл* глицерина и 2,5 *мл* H_2SO_4. Б. А.

4109. **Автоматическое спектрофотометрическое титрование с кулонометрической генерацией иона 3-валентного титана. Определение ванадия в тетрахлориде титана. Мальмстадт, Робертс** (Automatic spectrophotometric titration with coulometrically generated titanous ion. Determination of vanadium in titanium tetrachloride. Malmstadt H. V., Roberts C. B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 741—744 (англ.)

Разработан метод подготовки пробы для анализа и точный метод определения V. 10 *мл* $TiCl_4$ гидролизуют с 60 *мл* конц. HCl в трехгорлой колбе, погруженной в лед и соединенной с обратным холодильником и ловушкой. Техника пипетирования пробы и промывание холодильника водой из ловушки (40 *мл*) обеспечивает почти полное отсутствие потерь. Р-р из колбы, 7,5 *M* по HCl, переносят в кювету автоматич. спектрофотометра, в крышку которой вмонтированы электроды и мешалка. Для восстановительного титрования V использован Ti^{3+}, генерируемый кулометрически. В качестве катода применяют Ti-стержень, на котором независимо от кислотности р-ра не выделяется водород, либо Pt-фольгу при кислотности > 7 *M* по HCl. Анодом служит Pt-фольга, помещенная в стеклянную трубку с пористым дном, содержащую 1 н. H_2SO_4. Сила тока не превышает 100 *ма*, выход по току составляет 100%. Восстановление присутствующих в исходном р-ре V (5+) и V (4+) проходит в 2 стадии: 1) V(5+) → V(4+) и 2) V(4+) → V(3+). Спектрофотометрич. титрование проводили при 490 либо 760 *мμ*; в первом случае сильно поглощает V(5+), во втором максимум поглощения дает V(4+). Время восстановления определяли как разность ординат эквивалентных точек на кривой светопоглощение — время. Метод проверен на пробах тетрахлорида титана, содержащих 0,01—0,2% V; средняя погрешность ≤ 0,00016%. Изучено влияние примеси Fe; присутствие Fe несколько снижает точность определения V, так как затрудняет выявление 2-й эквивалентной точки. Л. Х.

4110. **Анализ по спектрам поглощения в ближней инфракрасной области при помощи УФ-спектрофотометра Бекмана. Груневеге, Вюхт** (Analytische Anwendungen des Infrarots unter Zuhilfenahme des Beckmanschen UV-Spektrophotometers. Groeneweg M. P., Vucht H. A. van), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 471—480 (нем.; резюме англ, франц.)

Для измерения поглощения обертонов валентных колебаний CH-, OH- и NH-групп в области 0,8—1,5 μ применен УФ-спектрофотометр Бекмана (модель DU). Источником служит обычная вольфрамовая лампа, приемником — фотоэлемент, чувствительный в красной области; в цепь усиления введено сопротивление в 10 000 *Мом*. Ширина щели постоянная (0,05 *мм*). Спектры жидкостей получены от слоев толщиной 1 *см*. Твердые в-ва исследовались в 10%-ном р-ре в CCl_4 или CS_2 при толщине слоя 10 *см*. Для учета потерь на отражение использованы подобные же кюветы, наполненные р-рителем. В случае полимеров с достаточной оптич. однородностью рекомендуется толщина слоя 1 *см*. На основании изучения спектров большого числа соединений установлено положение второго обертона OH- (0,99 μ), NH-(1,015 μ), ароматич. CH- (1,15 μ) и алифатич. CH-(1,21 μ) групп. Для практич. целей предложен коэфф., равный отношению ароматич. и алифатич. групп, независимый от молекулярного и уд. весов продуктов. Приведены кривые поглощения ряда соединений в указанной области спектра. Т. Я.

4111. **Инфракрасные лучи в анализе газов. Михилсен** (Analyse van gassen door infrarode straling. Michielsen J.), Electronica, 1955, **8**, № 178, 105—107 (голл.)

Обзор. А. Б.

4112. **Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния как аналитический**

метод. Киниц (IR- und Ramanspektroskopie al analytische Hilfsmittel. Kienitz H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 728—733 (нем.)

Для качеств. анализа при средних и больших конц-иях преимущество имеют спектры комб. расс., так как дискретные линии последних определяют молекулярную структуру более надежно, чем широкие, часто перекрывающиеся полосы поглощения ИК-спектров. Для колич. анализа чаще применяются ИК-спектры поглощения, для которых в большинстве случаев справедлив закон Бера. Чувствительность аналитического определения по ИК-спектрам составляет около 0,5%, а по спектрам комб. расс. 2—3%. Поэтому определение примесей лучше производить по ИК-спектрам поглощения, а состав сложных смесей устанавливать по спектрам комб. расс. В работе приведены примеры анализа сложных смесей методами спектроскопии. Т. Я.

4113. **Количественный анализ смесей по инфракрасным спектрам. Мак-Доналд** (Quantitative infrared analysis of mixtures. McDonald I. R. C.), Nature, 1954, **174**, № 4432, 703—704 (англ.)

Двухлучевой ИК-спектрофотометр использован для колич. анализа смесей изомеров или близких по строению соединений. В случае перекрывающихся полос мешающий компонент вводят в компенсационную кювету. Произведено определение *транс*-изомеров ненасыщ. жирных к-т (C_{18}) в присутствии их *цис*-изомеров и насыщ. жирных к-т (по полосе 965 $см^{-1}$) и анализ смеси *пп'*-ДДТ, *оп'*-ДДТ и γ-ВНС (по полосам 686, 806, 910 и 1015 $см^{-1}$). Р. В.

4114. **Инфракрасные спектры гидроперекисей алкилов. Вильямс, Мошер** (Infrared spectra of alkyl hydroperoxides. Williams Homer R., Mosher Harry S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 517—521 (англ.)

С помощью двухлучевого ИК-спектрофотометра Перкина — Эльмера 21 получены в области 2 — 15 μ спектры гидроперекисей (ГП) *н*-пропила, *н*-бутила, изоамила, *н*-амила, *н*-гексила, *н*-гептила, *н*-октила, *н*-нонила, *н*-децила, *втор*-бутила, циклопентила, 2-пентила, 3-пентила, 2-гексила, 3-гексила, 2-гептила, 2-октила и *трет*-бутила. Для сравнения сняты спектры соответствующих спиртов. В области 2 — 5,6 μ спектры ГП и соответствующих спиртов почти идентичны. Все ГП и спирты поглощают при 6,80 μ (δ_{CH_2}), первичные ГП имеют дополнительные слабые полосы при 6,72 μ и 6,98 μ; последние обусловлены взаимодействием атома водорода α-CH_2-группы с несимметричным OOH-радикалом. Сильная полоса при 7,20 μ (δ_{CH_3}) отмечена у всех изученных в-в, кроме ГП циклопентила и циклопентанола; вторичные ГП, кроме того, имеют более слабую полосу при 7,40 — 7,50 μ. В области 8 — 10 μ все в-ва имеют по несколько полос, которые не удалось однозначно идентифипировать. Все ГП имеют полосы малой и средней интенсивности при 11,4 — 11,8 μ, однако и некоторые спирты поглощают в этой области. Все ГП поглощают в диапазоне 12,0 — 12,5 μ; при этом в ряду ГП *н*-алкилов в-ва с четным числом С — атомов имеют дублет (при 12,1 и 12,4 μ), с нечетным — одну полосу (при 12,3 μ). Р. В.

4115. **Применение спиртовых растворов в пламенно-фотометрическом анализе. Финк** (Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammenphotometrischen Analyse. Fink A.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 314—328 (нем.; резюме англ., франц.)

При пламенно-фотометрич. определениях щел. и щел.-зем. металлов рекомендуется применять спирт. р-ры солей этих металлов, так как при этом достигается тройное увеличение силы фототока, а также лучшая разделяемость солей. Установлено, что увеличение теплоты сгорания спиртов повышает эмиссию. Отмечена взаимосвязь между светоизлучением, точкой кипения и величиной поверхностного натяжения. Для определения Ca и Mg в качестве р-рителя рекомендован изоамиловый спирт. Опыты вели с пламенным фотометром Ланге модель II и устройством, состоящим из распылительной камеры, соединений, сосуда с анализируемым р-ром и сосуда для остатков р-ра. К прибору подводили воздух под давл. 0,4 *ат* и ацетилен под давл. 30—40 *мм* вод. ст. Ca переводили в р-р, встряхивая нитрат или хлорид с безводн. изоамиловым спиртом. При определении Ca в чистых металлах, органич. в-вах или солях его предварительно переводили в нитрат или хлорид. Эмиссия линий Ca прямо пропорциональна его конц-ии в интервале 2,5—25 *мг/мл*. KNO_3 и $NaNO_3$ определению Ca не мешают, так как эти соединения в изоамиловом спирте нерастворимы. При одновременном присутствии Ca и Mg смесь их солей обрабатывают смесью из 80% изоамилового спирта и 20% H_2SO_4, в котором $MgSO_4$ растворим, а $CaSO_4$ нерастворим. При $\leqslant 1,0$ *мг/мл* Mg фототок прямо пропорционален содержанию Mg. Н. Д.

4116. **Координированный анализ почв и растений. II. Точность и воспроизводимость результатов пламенно-фотометрического метода определения катионов. Мак-Кей, Де-Лонг** (Coordinated soil-plant analysis. II. Accuracy and precision of flame photometric methods for cation analysis. MacKay D. C., DeLong W. A.), Canad. J. Agric. Sci., 1954, **34**, № 5, 451—459 (англ.)

Определение K, Ca и Mg в почвах и растениях производили с применением фотоумножителя, в спектрофотометре Бекмана, модель DU, с приставкой 9200. Установлено, что при применении фотоумножителя получают, в основном для Mg, более воспроизводимые результаты, чем с обычным фотоэлементом; в присутствии PO_4^{3-} результаты для Ca и, в меньшей степени для Mg занижены; на определение K присутствие PO_4^{3-} не влияет. Разрушение органич. в-ва следует вести мокрым способом (с HNO_3 и HCl); в вытяжке, полученной экстракцией р-ром CH_3COONH_4, PO_4^{3-} не обнаруживается. Предложены 2 аналитич. прописи. Для определения K, Ca и Mg в почвах к 5 *г* неизвесткованной почвы (2 *мм*) прибавляют 15 *мл* 1 н. CH_3COONH_4 и смесь периодически взбалтывают в течение 1 часа; через ~ 18 час. суспензию фильтруют через бумагу ватман № 30, покрытую слоем песка (3—4 *г*), промытого к-той, в тигель Гуча емк. 25 *мл* и выщелачивают 4 порциями по 15 *мл* р-ра CH_3COONH_4. Вытяжку упаривают до малого объема, повторно обрабатывают HNO_3, HCl и 5 *мл* конц. HCl, упаривая каждый раз досуха, выдерживают 2 часа при 75—80°; остаток обрабатывают 25 *мл* 0,2 н. HCl, нагревают 2 мин. и жидкость над осадком распыляют в пламенном фотометре. Для определения катионов в растениях 0,25 *г* сухого в-ва обрабатывают 10 *мл* конц. HNO_3, упаривают до малого объема, прибавляют 10 *мл* HNO_3 + 5 *мл* конц. HCl и упаривают досуха. Остаток обрабатывают 5—10 *мл* HCl и упаривают досуха на водяной бане; остаток растворяют в HCl (25 *мл* 0,2 н.) и охлаждают. В 10 *мл* р-ра определяют фотометрически K; другие 10 *мл* пропускают через колонку (4×80 *мм*) дауэкс-50 в NH_4-форме, колонку промывают водой и вымывают катионы 50 *мл* 5 н. NH_4NO_3 со скоростью 1 *мл/мин*, проверяя фотометрически полноту вымывания. Для удаления излишка солей NH_4^+ вытекающий р-р обрабатывают HNO_3 + HCl, упаривают досуха; соли переводят в хлориды, растворяют в 10 *мл* 0,2 н. HCl и определяют фотометрически Mg и Ca. Среднее отклонение от дан-

ных хим. метода составляет для Ca + 1%, для Mg —5%. Сообщение I см. РжБиол, 1954, 14246. Н. С.

4117. Значение микрохимии для спектрального анализа. **Горбах** (Die Bedeutung der Mikrochemie für die Spektralanalyse. Gorbach G.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 336—344 (нем.; резюме англ., франц.)

Применение методов микрохимии для предварительной подготовки проб повышает чувствительность абсорбционного и эмиссионного спектрального анализа. Примерная схема обогащения пробы для эмиссионного анализа включает разделение катионов бензоатом аммония, экстракцию р-ром дитизона (с предварительной маскировкой) и экстракцию р-ром оксихинолина. Отдельные фракции после удаления р-рителя минерализуют в кварцевом тигле хлорной к-той. Избыток к-ты выпаривают, остаток растворяют в капле разб. HCl. Пробу и промывную жидкость (подкисленная дистилл. вода) засасывают в мембранную микропипетку и доводят до 0,2 *мл*. К пробе добавляют из мембранной микробюретки 20 *μл* р-ра Be (внутренний стандарт): 1 *г* Be ($BeCl_2$) на 1 *л* бидистиллата (H_2O), слабо подкисленного HCl, с добавкой 10%-ного р-ра соли K — спектрографического буфера. С помощью весовой микропипетки, взвешиваемой на торсионных микровесах, 20 *μл* р-ра (пробы) наносят на предварительно обискренный и нагретый (110°) угольный электрод. Подобный метод позволяет определять в 1 *л* воды 25 элементов, содержащихся до 1 γ/*л*. Е. Г.

4118. Снижение погрешности количественного спектрального анализа в дуге путем введения фактора веса в логарифм относительной интенсивности. **Хольдт** (Fehlerverringerung bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtserteilung am Logarithmus des Intensitätsverhälthisses. Holdt Gottfried), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 286—297 (нем.; резюме англ., франц.)

Погрешности колич. спектрального анализа в дуге в ряде случаев могут быть снижены введением в обычное выражение для относительной интенсивности некоторого дополнительного множителя — фактора веса (ФВ) $\Delta Y_w = Y_z - wY_b$, где $Y = \lg I$, индексы z и b относятся соответственно к анализируемому элементу и элементу сравнения, w — ФВ. Простым преобразованием может быть получен другой вид этого выражения, в котором представлены колебания интенсивностей отдельно для каждой линии аналитич. пары при многократной съемке одного образца $\Delta Y_w = \overline{\Delta Y}_w + \{(Y - \overline{Y})_z - w(Y - \overline{Y}_b\}$, где $(Y - \overline{Y})_z$ — отклонение $\lg I$ от среднего значения для линии анализируемого элемента, $(Y - \overline{Y})_b$ — то же для элемента сравнения. Для такой многократной съемки может быть построен прямолинейный график отклонений $(Y - \overline{Y})_z$ в зависимости от $(Y - Y)_b$. Для того чтобы в последующем свести рассеяние результатов анализа к минимуму, следует w в двух предыдущих ур-ниях принять равным наклону графика отклонений. В большинстве приведенных из аналитич. практики примеров введение ФВ позволяет снизить среднюю квадратичную относительную погрешность анализа на 2—3%. В одном из примеров при определении ~1% Sn в Nb_2O_5 по паре линий Sn I 2863—— Pв I 2873 введение ФВ ($w = 0{,}55$) снизило погрешность анализа от 20,9 до 7,1%. В искровых режимах $w \approx 1$ и учет ФВ не дает эффекта. Теоретич. необходимость введения ФВ автор вместе с Шефером относит за счет различной для примеси и элемента сравнения температурной зависимости константы р-ции или давления пара A. $\lg I$ связывается с A прямой пропорциональностью. Е. Г.

4119. Электрический контроль при спектрохимическом анализе. **Ганцков** (Elektrische Überwachung bei der spektrochemischen Analyse. Gantzkow H.), Metall, 1953, 7, № 13/14, 517—519 (нем.)

Предложен способ наблюдения за условиями возбуждения при спектральном анализе, основанный на связи между электрич. процессами в разрядном контуре источника света и характером спектра. Для этого служит вспомогательный контур, содержащий катушку индуктивности, выпрямитель и стрелочный гальванометр. Этот контур индуктивно связан с разрядной цепью применяемого генератора. По показаниям гальванометра вспомогательного контура можно судить о воспроизводимости условий возбуждения и корректировать их. Описано применение способа при работе с генераторами конденсированной искры, дуги переменного тока и низковольтной искры. Н. С.

4120. Влияние графита при спектральном анализе сплавов. **Козлова А. В., Корж П. Д.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 119—120

Смесь порошка сплава, соли ванадия ($(NH_4)VO_3$, как внутреннего стандарта, и порошка графита тщательно перемешивают в отношении 1 : 1 : 2 и загружают в канал нижнего электрода угольной дуги переменного тока; глубина канала 1,5 *мм*, диам. 1,5 *мм*, толщина стенки 0,2—0,3 *мм*; экспозиция 1,5—2 мин. (время полного сгорания смеси); сила тока 7*а*. Градуировочные графики строятся в координатах $\Delta S - \lg C$. Аналитич. пара линий: Cr 2967, 64 — V 2942, 35 Å. Метод позволяет определять Cr в нержавеющей стали, нихроме и хромоалюминиевом сплаве по одному графику и с хорошим расположением точек на прямой, что без введения графита невозможно. Т. Г.

4121. Спектральный анализ неэлектропроводных порошков и, в частности, окиси кремния и силикатов в УФ- и ИК-областях спектра. **Монно** (Analyse spectrale des poudres non conductrices, et en particulier de la silice et des silicates par émission ultraviolette et absorption infra-rouge. Monnot G. A.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 446—466 (франц., резюме англ., нем.)

По методу эмиссионного анализа определяли в золе и сланцах: SiO_2 в пределах конц-ий от 20 до 50%, Fe_2O_3 от 5 до 30%, Al_2O_3 от 20,5 до 40%, CaO от 1 до 10%, MgO от 0,5 до 5% и щел. металлы в конц-иях < 5%. Основой для приготовления эталонов служили хим. анализированные природные минералы. 1 *г* смеси из 1 ч. золы и 2 ч. порошка графита пропитывали 1,5 *мл* 0,01 н. $Ni(NO_3)_2$, применявшегося как внутренний стандарт, и высушивали. Условия анализа: генератор ARL при емкости 20 *μф*, самоиндукции 350 *μгн*; сопротивление 50 *ом*, напряжение 940 *в* и сила тока 1,2 *а*; спектрограф с диффракционной решеткой 960 штрихов на 1 *мм*; эмульсия Kodak 5357; обжиг 5 сек; время экспозиции 20 сек.; щель 60μ. Градуировочные графики строились в координатах $I_{ан}/I_{ср} - \lg C$. Применены аналитич. линии: Si 2519, Fe 2546, Mg 2780, Al 3082, Ca 3158, Ni 3002 и 3012 Å. Ошибка определения от ±5 до ±15% в зависимости от элемента. Обнаружено влияние K, который повышает интенсивность линий Fe и Al и понижает Si. При определении щелочных металлов 500 *мг* образца обрабатывали HF и $HClO_4$, выпаривали досуха и вновь растворяли в разбавленной HCl. Спектры возбуждались в пламени пропана. В ИК-области спектрометром Hilger D209 исследовались: каолин, тальк, кизельгур, зола, карбонаты и др. 5—10 *мг* пробы, в форме тонкого порошка, полученного седиментацией (зерно < 10 μ), прессуется при давл. 36 *кг/мм*² с 795 *мг* порошка KBr (смесь 50% с зерном <35 μ и 50% с зерном <10μ). Приведены кривые поглощения различных в-в. Исследованию поглощения в

УФ-области подвергались, кроме жидкостей биологич. происхождения, производные битумов и гудронов, а также р-ры кремневых к-т различного приготовления. Поглощение исследовалось при помощи спектрографа с кварцевой призмой, водородной лампы и кварцевой кюветы длиной 1 *см*. Установлено, что поглощение в р-рах к-т является функцией полимеризации и для к-т, мало полимеризованных, поглощение практически равно нулю до 2500 А. Повышая pH от 2,3 до 7,4, вызывают полимеризацию к-т, и в среднем они содержат от 3 до 9 атомов Si на 1 молекулу. Т. Г.

4122. **О полуколичественном спектральном анализе по Гарвею со спектрографом средней дисперсии. Голлинг** (Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion. Golling E.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 305—313 (нем.; резюме англ., франц.)

Метод Гарвея (Harvey C. E., A method of semyquantitative spectrographic analysis. Publ. by Applied Res. Labs, Glendale, California), предусматривающий применение спектрографа большой дисперсии, приспособлен для кварцевого спектрографа средней дисперсии (Fuess 110 c). Метод основан на прямой пропорциональности между интенсивностью спектральной линии и конц-ией искомой примеси, что экспериментально подтверждено для ряда элементов. Коэфф. пропорциональности между этими величинами найдены Гарвеем для 40 элементов в различных 40 в-вах, но они требуют корректировки при получении спектров на приборе меньшей дисперсии. Проба в кол-ве 10 *мг* помещается в углубление угольного электрода, служащего анодом дуги. Экспозиция должна быть такой длительности, чтобы произошло полное испарение пробы. При коротком замыкании цепи дуги ток устанавливается в 13 *а*. Внутренним стандартом является фон спектра. Условия фотографирования спектра подбираются так, чтобы почернение фона в средней УФ-области спектра составляло 0,2. На примере определения примесей в Al экспериментально показано, что поправки к коэфф. Гарвея меняются с длиной волны от 1,7 для коротковолновой до 7 для длинноволновой областей спектра и могут быть определены по предварительно построенному графику с точностью 10%. Для проб с меняющимся основным в-вом погрешность определения этой поправки возрастает до 50%. Градуировочные графики для определения меди в угле, сурьме и алюминии имеют параллельное смещение и сохраняют линейность при изменении конц-ии более чем в 15 раз. Градуировочные графики для определения меди, вводимой в виде чистого металла, CuO и $CuSO_4$ показали влияние анионов. По линии 3247,54 А для сернокислой меди отклонение от линейности больше, чем для окиси меди или чистого металла. Если не принимать во внимание влияние анионов, то следует считать линейными участки градуировочных кривых только при 10-кратном изменении конц-ии. Н. С.

4123. **Количественный спектральный анализ посредством угольной дуги постоянного тока. Аддинк, Дикгофф, Схиппер, Витмер, Грот** (Quantitative Spektrochemische Analyse mittels des Gleichstrom Kohlebogens. Addink N. W. H., Dikhoff J. A. M., Schipper C., Witmer A., Groot T.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 1, 45—59 (нем.)

Предполагается, что при испарении малого кол-ва пробы (5 *мг*) существует линейная зависимость между интенсивностью спектральных линий и конц-ией искомого элемента. Зная коэфф. пропорциональности между этими величинами *K*, можно определять конц-ии по измеренным интенсивностям. Приведены таблицы значений *K* для 235 линий 38 элементов. Проба в виде порошка помещается в конич. углубление нижнего угольного электрода (анода) диам. 10 *мм*. Межэлектродный промежуток 8,5—9 *мм*, ток дуги 10—12 *а*. Малое кол-во пробы, перемешивание ее с угольным порошком или другими добавками, форма электродов, способствующая поступлению в дугу большого кол-ва углерода,— все это приводит к стабилизации условий возбуждения в средней части столба дуги. Чтобы подчеркнуть последнее обстоятельство, а также отличить предлагаемый способ от аналогичного метода Гарвея [Harvey C. E., A method of semi-quantitative analysis. Glendale (Calif.), 1947], введен термин «дуга постоянной температуры». Для освещения щели спектрографа излучением от средней части дуги на расстоянии 34 *мм* от дуги устанавливается экран с прямоугольным вырезом высотой 0,5 *мм*. Осветительная линза дает изображение источника на призме спектрографа. Применялись автоколлимационные спектрографы (фирмы Хильгер) Е 492 и Е 478. Для регулирования скорости испарения пробы вводятся добавки различных в-в (C, Ni, H_2BO_3, $BaCO_3$, SiO_2). Указана рецептура подготовки пробы в зависимости от анализируемого в-ва. При анализе Cr, Fe, Mo, V, Ti проба перемешивается с добавкой. Для анализа Ag, Cu, Ni, Pb, Sb проба и добавка помещаются в углублении электрода слоями, проба сверху. Таким же образом поступают при анализе W, Zn, силикатов и сульфатов, но пробу помещают под добавкой. Для некоторых интенсивных линий даны поправки на самопоглощение. В качестве примеров описаны анализ хромоникелевой стали и определение Na в боросиликатном стекле. Н. С.

4124. **Измерение изменений интенсивностей линий сравнения при анализе легированных сталей и сплавов на железной, никелевой или кобальтовой основе (квантометрия). Марти** (Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse der Legierungen mit Eisen-Nickel- oder Kobaltbasis. Marti W.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 657—661 (нем.; резюме англ., франц.)

Для использования в качестве элемента сравнения в-ва основы с изменяющимся содержанием необходимо знать зависимость относительной интенсивности (ОИ) линии этого в-ва от конц-ии. При работе с квантометром изменение интенсивности может быть скомпенсировано потенциометром. С этой целью приводятся графики для ОИ линий Fe, Co и Ni к Cr, содержание последнего в свою очередь колеблется в интервале 1,00—1,10%. Для учета колебаний конц-ии Cr определялась зависимость ОИ Cr от его конц-ии для каждой основы. По полученным графикам определялось значение ОИ, соответствующее истинному содержанию Cr в образце, и образец обыскривался до тех пор, пока не достигалось найденное значение ОИ линии Cr. Тогда после переключения канала с линии Cr на Fe, Ni и Co квантометр давал непосредственно искомую ОИ линии основы в этом образце. По этим усредненным значениям строились графики, имеющие в масштабе lg ОИ—lg конц-ии вид прямых с наклоном 0,85. Использовались линии: Fe 2714,4; Co 3627,8; Ni 3080,8; Cr 2677,2 А. Спектры возбуждались генератором ARL с параметрами: 1000 *в*, 10 *мкф*, 5 *ом*, 120 *мкгн*. В качестве регистрирующего устройства применялся квантометр ARL. Б. Л.

4125. **Спектральный анализ порошков по одному эталону. Шаврин А. М.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 122

Порошки эталонов, с содержанием ванадия в пределах 0,025—0,2%, помещались в отверстия медных электродов дуги переменного тока. Ширина щели 0,03 *мм*, время экспозиции 30 сек., пластинки диапозитивные, сила тока 5 *а*. Аналитич. пара линий: V 3110,71 и Mo 3112,12 А. Градуировочный график, построенный в

координатах: lg (I_V/I_{Mo}). lg c с учетом фона, имеет угол наклона 45°. Установлено отсутствие реабсорбции в пределах указанных конц-ий. Принятый на основании этого метод одного эталона проверялся при определении V в медистых песчаниках. Ошибка не более + 10%. Т. Г.

4126. Анализ легких металлов на квантометре. Винклер (Die quantometrische Analyse von Leichtmetallen. Winkler G.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 610—613 (нем.; резюме англ., франц.)

Обсуждается использование квантометров в практике заводской лаборатории алюминиевого завода. Спектры возбуждались между металлич. электродами в случае анализа чистых металлов и между графитовым и металлич. электродами в случае сплавов. Для металлов применен разряд низковольтной искры (950 *в*, 3 *а*, 57 *μф*, 50 *ом*) для сплавов разряд высоковольтной искры (20 *кв*; 7,3 *а*; 720 *мгн*). Ошибка анализа колеблется от 1 до 10% в зависимости от содержания определяемого элемента. При градуировке квантометра верхним эталоном выбирается максимально возможная конц-ия компонента сплава. В качестве нижнего эталона берется электрич. нуль измерительной системы. При этом нуль градуировочного графика имеет положительную величину, равную сумме темнового тока и фона. Эта величина может быть определена при обыскривании образца из чистой основы и скомпенсирована. Темновой ток составляет всего несколько делений, тогда как фон колеблется для различных элементов и составляет несколько делений для Si, Fe, Cu, Mn + Mg, 10—15 делений для Ti, Pb, Cr, Ni и около 30 делений для Zn и Sn. При малом усилении темновой ток и фон малы. Для анализов каждой группы сплавов можно пользоваться старшим эталоном и очищ. основой для установления нуля градуировочного графика. Для изготовления эталонов 20—40 *кг* металла плавится в тигельной печи и отливается в форме прутков и стержней. На прутках проверяется воспроизводимость, после чего стержни прессуются в проволоку диам. 6 *мм*, которая используется в качестве эталона. Б. Л.

4127. Определение примесей в смазочных маслах эмиссионным спектрографическим методом. Ганн (Determination of additive elements in lubricating oils by emission spectrographic methods. Gunn E. L.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 12, 1895—1899 (англ.)

Для возбуждения пользовались искрой высокого напряжения; опыты вели со спектрографом ARL с дисперсией ~ 7 А/*мм*; в качестве внутреннего стандарта при определении Ba и Ca использован Co (1 *г* олеата Co, содержащего 1% Co, на 5 *г* смазочного масла). 2—3 капли смеси вводили в графитовый порошок, полученную массу помещали в углубление (диам. 0,16, глубина ~ 0,3 *см*) нижнего электрода длиной ~ 0,3 *см*; верхний электрод — угольный стержень длиной ~0,3 *см*, сточен; первоначальное напряжение 80 *в*, в цепь включена емкость 0,007 *μф*, индуктивностью 820 *μгн*; предварительное обыскривание 5 сек., экспозиция 30 сек., расстояние между электродами 2 *мм*, ширина щели 40 μ. Для Ba была использована аналитич. пара Ba 3891,8 — Co 3894,1 A, для Ca — пара Ca 3179,3 — Co 3409,6A; для съемки спектров применена эмульсия SA-1, проявитель D-19; проявление 3 мин. при 18 ± 2°. Поправку на фон не вводили. Для перевода показания фотометра в величины, выражающие относительную интенсивность, предварительно получали спектральную характеристику эмульсии для двух диапазонов. При определении P верхним электродом служила пористая чашка из х. ч. угля; диам. 0,63 *см*, длиной 2,5 *см*, глубиной 0,4 *см*; нижний электрод—сточенный на конус (45°) угольный стержень длиной 0,4 *см*; расстояние между электродами 3 *мм*, ширина щели 40 μ, емкость и индуктивность те же, что и при определении Ba и Ca. Предварительное обыскривание 20 сек., экспозиция 180 сек. Аналитич. пара P 2535,6 — C 2582,9; была измерена плотность фона справа от каждой спектральной линии на расстоянии 2 — 4 А. Метод применен к анализу синтетич. смесей, продуктового и отработанного масел и для контроля на содержание P (продолжительность этого анализа ⩽1 часа). Среднее отклонение для Ba 4,7%, для Ca 6%; среднеквадратичная погрешность для P 5,5%. Н. С.

4128. Использование (W_1W_2)-диаграммы для рентгеноспектрального анализа. Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д., Ж. аналит. химии, 1955, 10, № 3, 184—188

(W_1W_2)-диаграмма представляет собой график, связывающий величины «условной фотоплотности» — W_1 и W_2 для двух линий, сравниваемых при проведении рентгеноспектрального анализа. Величина $W = \lg(1-T)/T$, где T — коэфф. пропускания. Изучены свойства (W_1W_2)-диаграммы и показана возможность применения этого графика для определения относительной интенсивности рентгеновских спектральных линий. Э. В.

4129 К. Аналитическая химия. Часть I. Качественный анализ. Чхенкели А. З. (ანალიტური ქიმია, მეორე გამოცემა. ჩხენკელი ა.), სამედ. გამოც., 1954, თბილისი, საქ. სსრ Тбилиси, Грузмедгиз, 1954, 224 стр., 4 руб.) (груз.)

См. также: Хроматография 3575, 3576. **Измерение pH** 5313, 3514. Др. вопр. 3019, 3353, 3596

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

4130. Применение пламенной фотометрии для определения щелочных металлов и кальция в солевых растворах для вливания. Лундгрен (Applications of flame photometry to the analysis of alkalis and calcium in saline solutions for infusion. Lundgren Per), J. Pharmacy and Pharmacol., 1953, 5, № 5, 511—527 (англ.)

Цель работы — изучение взаимного влияния Na, K и Ca и природы анионов солей этих металлов на результаты их определения в солевых р-рах методом пламенной фотометрии. При конц-ии Na 10 — 100 γ/*мл* лактат, цитрат, бикарбонат, ацетат, иодид нитрат, сульфат, двузамещенный фосфат и хлорид при 589 *мμ* обнаруживают одинаковую эмиссию (Э). В более конц. р-рах, содержащих 1000 γ/*мл* Na, Э ацетата, иодида, сульфата и двузамещ. фосфата на несколько процентов меньше, чем у хлорида. Подобные отклонения установлены при 768 *мμ* и конц-ии K 1000 γ/*мл* только для иодида, нитрата и сульфата. В качестве эталонов во всех случаях применяют хлориды. Присутствие ⩽0,1 н. HCl, H_2SO_4, HNO_3 и лимонной к-ты, а также H_3PO_4 или молочной к-ты в конц-ии ⩽ 0,01 н., как правило, не влияет на величину Э. При конц-ии Na 100 γ/*мл* добавление равных или бóльших кол-в K вызывает увеличение Э р-ров NaCl. При 5- и 10-кратном избытке K по отношению к Na Э увеличивается соответственно на 5 и 8%. Ca более слабо, но в том же направлении влияет на Э NaCl и KCl. Добавление NaCl оказывает значительно большее влияние на Э KCl, чем KCl на Э NaCl. Разбавление р-ра во всех случаях ослабляет мешающее влияние примесей. Примеси не влияют на излучение фона. Добавление спирта увеличивает, а декстрозы уменьшает Э NaCl и KCl. Калибровочную кривую (КК) зависимости силы фототока для линии Na при 589 *мμ* и линии K при 768 *мμ* при конц-ии соответственно 0 — 1 и 0 — 10 γ/*мл* почти прямолинейна. При бóльших конц-иях K и Na KK вогнуты, что объясняется само-

поглощением. Измеряя Э для линий Na при 589 и 589,6 *мμ* и линий K при 766,5 и 769,9 *мμ*, определяют ⩽100 γ/*мл* Na и 200 γ/*мл* K. Ca определяют по Э полосы при 554 *мμ*. Добавление 0,01—0,1 н. HCl увеличивает Э $CaCl_2$ при конц-ии Ca 500 γ/*мл*, но не влияет на Э при конц-ии Ca 50 γ/*мл*. При конц-ии Ca 200 γ/*мл* равные или бо́льшие кол-ва Na или K значительно уменьшают Э Ca. В присутствии мешающих элементов поправка на фон увеличивается. КК при конц-ии Ca 0—100 γ/*мл* прямолинейна. Описанный метод применен для определения Na в физиологич. р-ре NaCl, в 1,3%-ном р-ре $NaHCO_3$, в р-ре цитрата Na с добавками лимонной к-ты и глюкозы и без добавок, в р-ре NaCl с добавками глюкозы, в р-ре смеси солей Na, в р-рах смеси солей Na и K. Мешающее влияние K устраняют, вводя K в р-р NaCl, используемый в качестве эталона. При определении K в р-рах смеси солей в эталонный р-р KCl вводят NaCl. Подобный прием использован для анализа р-ров смеси солей Na, K и Ca (например, р-ра Рингера). Н. П.

4131. **К вопросу определения обменного калия в почвах. Балабанов Б. Г.,** Почвоведение, 1953, № 9, 98—99

Уточнена методика определения обменного K в почвах; продолжительность определения сокращается до 2,5 дня (вместо 5—6 дней) при значительном повышении точности. При определении обменного K в почвах применяется 1 н. CH_3COONH_4 при pH 7. Отношение почвы к р-ру составляет 1 : 8 (50 *г* почвы и 400 *мл* р-ра) для почв, содержащих < 20 *мг* обменного K, и 1 : 20 (20 *г* почвы и 400 *мл* р-ра) для почв, содержащих >20 *мг* K. Вытяжку выпаривают и разлагают CH_3COONH_4 и часть органич. в-в — на специально устроенной воздушной электрич. бане. Осадок $K_2NaCo(NO_2)_6$ отфильтровывают через фарфоровый тигель с сетчатым дном через специально приготовленный асбест и титруют перманганатом в фарфоровых чашках емк. 300—400 *мл*. В. С.

4132. **Сравнение различных аналитических методов определения калия и фосфора в почве на базе полевых опытов. Семб, Улен** (A comparison of different analytical methods for the determination of potassium and phosphorus in soil based on field experiments. Semb Gunnar, Uhlen Gotfred Acta agric. scand., 1954—1955, 5, № 1, 44—68 (англ.)

Установлена корреляция между результатами определения K и P в почвах различными методами и урожайностью почв. Б. Т.

4133. **Быстрый и удобный способ отделения меди от никеля и точного весового определения этих двух элементов. Спаку Г., Георгиу Констанца,** Хим. ж. Акад. РНР, 1954, 3, 5—8

К нейтр. анализируемому р-ру по каплям при непрерывном перемешивании приливают небольшой избыток H_2SO_3 и NH_4SCN. Осадок CuSCN отфильтровывают и промывают разб. H_2SO_3, H_2O, C_2H_5OH и безводн. эфиром, сушат в вакууме в течение 10 мин. и взвешивают. Фактор пересчета 0,52261. Затем из фильтрата (50—70 *мл*) кипячением удаляют избыток H_2SO_3, добавляют ~0,5 *г* NH_4SCN, нейтрализуют пиридином (I), нагревают почти до кипения, добавляют 1 *мл* I, и охлаждают при перемешивании. Через несколько минут выпадают лазурно-голубые кристаллы $Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$. Осадок отфильтровывают и промывают р-ром 4 *г* NH_4SCN и 6 *мл* I в 1 *л* воды, водой с 100 *мл* 35%-ного C_2H_5OH, 1,5 *мл* I и 0,1 *г* NH_4SCN, 2 *мл* безводн. C_2H_5OH с 5 *мл* I на 100 *мл* C_2H_5OH, 5—6 порциями безводн. эфира с 10 каплями I на 100 *мл* эфира и сушат в вакууме при комнатной т-ре. Фактор пересчета 0,1195, продолжительность анализа 1 час. Погрешность определения Cu и Ni ⩽0,06% (абс.). В. П.

4134. **Применение некоторых органических веществ как характерных реактивов на магний. Алессандро** (Impiego di alcune sostanze organiche come reattivi specifici del magnesio. Alessandro A.), Boll. chim. farmac., 1955, 94, № 5, 181—185 (итал.; резюме англ.)

1,2-нафтохинон-4-сульфонат Na (I) в присутствии гидразофталазина (II) дает в щел. среде с Mg^{2+} сине-зеленое окрашивание или, при больших кол-вах последнего, синий осадок. I в присутствии гидразида изоникотиновой к-ты (III) дает с Mg^{2+} фиолетово-красную окраску или фуксиново-красный осадок. 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота (IV) дает с Mg^{2+} в присутствии II зеленое окрашивание или осадок, а в присутствии III — оранжево-красное окрашивание или кармино-во-красный осадок. Наиболее отчетливой является р-ция с I и II. К испытуемому р-ру прибавляют несколько капель реактива (10 *мг* I, 10 *мг* II, 5 *мл* 30%-ного NaOH разбавляют до 100 *мл*) и р-р NaOH до явно щел. р-ции. В присутствии Mg^{2+} тотчас появляется сине-зеленая окраска или синий осадок. Аналогично проводятся и остальные р-ции. Витамин K дает с III и Mg^{2+} аналогичную р-цию, что может быть использовано для его открытия. Б. А.

4135. **Спектральный метод определения магния в чугуне с шаровидным графитом. Чайкувна** (Spektrograficzna metoda ilościowego oznaczania magnezu w żeliwie sferoidalnym. Czajkówna Zofia), Przegl. odlewn., 1955, 5, № 2, 46, 47—50 (польск.)

Спектры фотографировались на среднем кварцевом спектрографе ИСП-22 при помощи генератора Фейсснера (напряжение 15 000 *в*, емкость C = 0,005 *μф*, самоиндукция 0,3 *мгн*). Ширина щели 0,03 *мм*. Конденсорная линза (F = 75 *мм*) ставится на расстоянии 355 *мм* от электродов и 81,5 *мм* от щели; расстояние между электродами 4 *мм*, время экспозиции 180 сек. Графитовый верхний электрод заточен на полусферу, нижний электрод — плоский. 2 *г* стружек пробы чугуна растворяют на водяной бане в 30 *мл* HCl (1 : 1). После растворения приливают 10 *мл* конц. HNO_3 и разбавляют H_2O до 100 *мл*. Концы электродов смачивают каплей анализируемого р-ра и сушат на воздухе. Фотометрирование производят по линиям: Mg 2802,7 — Fe 2767,5 A. Эталонные р-ры готовят растворением 20 *г* стружек чугуна (не содержащего Mg) в 300 *мл* р-ра HCl (1 : 1). К р-рам прибавляют 100 *мл* конц. HNO_3 и разбавляют до 1 *л* (р-р А). Затем растворяют 2 *г* металлич. Mg (99,9% Mg) в 30 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют 10 *мл* конц. HNO_3 и разбавляют до 1 *л* (р-р В) Из р-ров А и В составляют эталоны с конц-ией Mg 0,03; 0,05; 0,1; 0,3 и 0,5%. Градуировочный график строят в координатах $\Delta S - \lg C$. Анализ производят в пределах конц-ии Mg от 0,03 до 0,5%. Погрешность метода ± 13%. Продолжительность анализа одного образца 5 час., 5 образцов 7,5 часа. Э. Т.

4136. **Определение кальция и магния в озерных водах при помощи вращающегося дискового серебряного электрода. Мелош, Шапиро** (Determination of calcium and magnesium in lake waters by means of a rotating silver disk electrode. Meloche V. W., Shapiro R.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 2, 347—350 (англ.)

При спектральном методе определения 0,1—30 γ/*мл* Ca и Mg в озерных водах с использованием вращающегося дискового Ag-электрода в качестве внутреннего стандарта использован Mn. Дисковый электрод вращался со скоростью ~50 об/мин., искровой промежуток 3 *мм*. Средняя квадратичная погрешность для отдельного измерения зависит от выбранной пары спектральных линий и от конц-ии определяемого элемента; для Ca она составляет 4—10%, для Mg 2—10%

постоянная конц-ия Mn в р-ре равна 45 γ/*мл*. Ополаскивание электродов конц. HCl обеспечивает очистку их от пленки окислов и от остатков после предыдущих анализов. П. А.

4137. **Носители пламенных спектров щелочноземельных металлов. Лагерквист, Хульдт** (Die Träger der Flammenspektren der Erdalkalimetalle. Lagerqvist Albin, Huldt Lennart), Naturwissenschaften, 1955, **42**, №12, 365—366 (нем.)

Для выяснения природы носителя пламенного спектра распыляли водн. р-р Sr $(NO_3)_2$ в воздушно-ацетиленовом пламени и наблюдали спектр с помощью решетки с большой разрешающей способностью и дисперсией. Значительная дисперсия решетки (0,80 A/*мм*) позволяла разрешать ротационные структуры. На каждую пластинку делали 2 снимка, один из которых представлял собой спектр р-ра $Sr(NO_3)_2$ в тяжелой воде. Спектр состоит из ряда полос, первые края которых находятся при 6114,2; 6111,9; 6109,8; 6107,9; 6107,5 и 6105,2 A. При экспонировании с тяжелой водой, кроме того, появляются слабые, но ясно заметные края полос при 6117,8; 6115,4; 6113,7; 6113,3, 6111,3 и 6109,0 A. Отсюда вытекает, что носитель спектра содержит водород и представляет собой, повидимому, SrOH или SrOD. Поскольку спектр Ca аналогичен вышеописанному, полосы Ca должны принадлежать CaOH. Система полос пламенного спектра Ba в интервале 8000—10 000 A приписана BaOH. Н. П.

4138. **Хроматографическое разделение смеси хлоридов кальция, стронция, бария и магния. Барнабас, Бадве, Барнабас** (The chromatographic separation of a mixture of the chlorides of calcium, strontium, barium and magnesium. Barnabas T., Badve M. G., Barnabas J.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 542—543 (англ.; резюме франц., нем.)

Для разделения хлоридов Ca, Sr, Ba и Mg методом радиальной хроматографии с наилучшими результатами в качестве подвижных р-рителей применены смеси спиртов, содержащие метанол (I): I + этанол (II) (1 : 1), изопропанол + I (2 : 3), бутанол + I (3 : 7) и пентанол + I (3 : 7). 200 *мг* хлоридов в 10 *мл* анализируемого р-ра наносят на диск из бумаги ватман № 1 диам. 24 *см* и готовят хроматограмму ранее описанным методом (Giri KV., RaO N. A. N., J. Indian Inst. Sci., 1952, **34**, 95). Хроматограмму высушивают на воздухе и обрабатывают для выявления пятен р-ром 0,2 *г* 2,6-дихлорофенолиндофенола + 3 *г* $AgNO_3$ в 100 *мл* II. После высушивания хлориды образуют бледнорозовые пятна, которые на солнечном свету становятся интенсивно коричневыми. При использовании смеси I+II в качестве подвижного р-рителя найдены следующие значения R_F : 0,80 (Mg), 0,62 (Ca), 0,49 (Sr) и 0,28 (Ba). Н. П.

4139. **Новый метод определения цинка в кадмии. Троицкая М. И., Пац Р. Г., Позднякова А. А.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 345—352

Метод основан на отделении Zn эфиром от основной массы Cd в виде роданидного комплекса и полярографирования Zn с принудительным отрывом капли ртути. Метод дает возможность определять с достаточной точностью тысячные, сотые и десятые доли процента Zn в Cd и является более быстрым, чем другие методы (исключая спектральный). В. С.

4140. **Потенциометрический метод определения цинка в рудах и продуктах их обогащения. Троицкая М. И., Сараева Н. Ф.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 331—337

Описан потенциометрич. метод определения Zn^{2+} титрованием р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в рудах и продуктах их обогащения, а также в продуктах цинкового и некоторых продуктах свинцового произ-ва без отделения Fe^{3+} и других элементов; последние связывают пирофосфатом Na. Метод является ускоренным в сравнении с обычным методом, требующим отделения Mn и Fe. Определение Zn в двух навесках выполняется за 2,5 часа (вместо 4,5—5 час.). В. С.

4141. **Открытие цинка в сульфате меди. Лангеян, Пинктерен** (Het aantonen van zink als verontreiniging van kopersulfaat. Langejan M., Pinxteren J. A. C. van), Pharmac. weekbl., 1955, **90**, № 10, 333—356 (голл.; резюме англ.)

После отделения Zn от Cu при помощи H_2S удается открыть только $>$ 2% Zn. При отделении едким натром часть Zn теряется вследствие захватывания осадком $Cu(OH)_2$. Соосаждение уменьшается при увеличении отношения NaOH : Cu. После добавления к р-ру 0,1 *г* $CuSO_4$ (в 10 *мл*) и 2 *мл* 4 н. NaOH в фильтрате можно открыть 0,25 *мг* $ZnSO_4$ при помощи $K_4Fe(CN)_6$. Более удобно выделять Cu алюминиевой фольгой; в остающемся р-ре открывают Zn при помощи $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$. Чувствительность метода $\sim$ 0,1% Zn в сульфате меди. В. С.

4142. **Новые методы количественного определения кадмия. IV. Кондуктометрическое титрование кадмия ферроцианидом лития. Басинский, Орыльский** (Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu. IV. Konduktometryczne miareczkowanie kadmu za pomocą żelazocyjanku litowego. Basiński A., Orylski Z.), Przem. chem., 1955, **11**, № 4, 203—204 (польск.; резюме русс., англ.)

Аликвотную порцию 5 или 10 *мл* 0,2974 н. $Li_4Fe(CN)_6$ разбавляют до $\sim$ 50 *мл* и титруют р-рами $CdSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, $CdCl_2$ и $Cd(CH_3COO)_2$ при напряжении 0,5—0,6 *в* и сопротивлении 60—130 *ом*. Источник тока—генератор (0 — 18 000 *гц*); опыты ведут при 2000 *гц*. Р-р $Li_4Fe(CH)_6$ готовят по прописи Басинского и Якубовского (РЖХим, 1953, 7089), титр его устанавливают перганатометрически (Treadwell F. P., Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Wien, 1941). Конц-ию Cd в р-рах устанавливают электролитически. Мешают: Zn, Cu, Pb, NH_4^+, K. При применении $Na_4Fe(CN)_6$ вместо $Li_4Fe(CN)_6$ хорошие результаты получены только при титровании р-ром $Cd(CH_3COO)_2$. Расхождение между результатами описанного метода и полученными электролизом $\leqslant$ 1%. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 1114. Э. Т.

4143. **Новый фотометрический метод определения кадмия в меднокадмиевых сплавах. Нильш, Бельц** (Neue photometrische Bestimmung des Cadmiums in Kupfer-Cadmium-Legierungen. Nielsch Walter, Böltz Gerhard), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 11, 364—370 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Cd отделяют от Cu осаждением в виде CdS с переводом последнего в Cd-соль 4-окси-3-нитрофениларсиновой к-ты. Навеску стружки сплава 1 *г* растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1) при нагревании. Р-р разбавляют до 100 *мл*; 25 *мл* полученного р-ра вносят в центрифужную пробирку и приливают в нее 20%-ный NaOH до начала помутнения за счет $Cu(OH)_2$, после чего прибавляют 5 *мл* тартратно-цианидной смеси (р-р 100 *г* KCN и 50 *г* $Na_2C_4H_4O_6$ в 500 *мл* воды) для осветления р-ра. К прозрачному р-ру приливают 5 *мл* 20%-ного Na_2S, кипятят в течение 2 мин., охлаждают и центрифугируют. Осадок промывают 3 порциями промывной воды № 1 (через 1 *л* дистилл. воды в течение 1 мин. пропускают ток H_2S). Промытый осадок CdS растворяют при нагревании в 5 *мл* HNO_3 (1 : 1), нейтрализуют р-р 20%-ным NaOH до начала помутнения, после чего добавляют 2 *мл* 10%-ной CH_3COOH (при выполнении данной прописи pH конечного р-ра составляет 3—6). В центрифужную пробирку вводят 20 *мл* р-ра 4-окси-

3-нитрофениларсиновой к-ты (3,5 *г* в 1 *л* воды) и нагревают в течение 1—2 мин.; осадок центрифугируют и промывают 5 порциями (по 20 *мл*) промывной воды № 2 (к 2 *л* дистилл. воды прибавляют 1 *мл* 10%-ной CH_3COOH). Промытый осадок растворяют небольшими порциями аммиачного р-ра комплексона III (2 *г* комплексона III растворяют в 4 *л* воды, содержащей 100 *мл* конц. NH_4OH), объединяют р-ры, разбавляют до 250 *мл* р-ром комплексона III. Полученный р-р вносят в 1-*см* кювету фотоколориметра Элько II Цейсс и фотометрируют, употребляя для сравнения воду со светофильтром S42E или Hg405. Погрешность определения Cd 0,5—2% А. Г.

4144. **Определение ионов двухвалентной ртути каталитическим разложением ферроцианида.** Пинтер, Дреснер [Über die quantitative Bestimmung von Quecksilber (II) ionen durch katalytische Zersetzung von Ferrocyanid. Pinter Tomislav, Dresner Hedi], Mikrochim. acta, 1955, № 4, 803—805 (нем.; резюме англ., франц.)

Реакция $8K_4Fe(CN)_6] + 28HCl + O_2 = 28KCl + 24 HCN + 2H_2O + 4KFe[Fe(CN)_6]$ происходит в слабокислой среде при каталитич. действии Hg^{+}; кол-во образующейся берлинской лазури пропорционально кол-ву Hg^{2+}. Исследуемый р-р должен содержать 1—50 γ/*мл* Hg^{2+}. К смеси 2 *мл* 0,01 н. HCl с 7 *мл* воды прибавляют последовательно 1 *мл* исследуемого р-ра и 5 *мл* 0,001 *М* р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ (свежеприготовленного). Полученный р-р, вместе с контрольным (1 *мл* р-ра $HgCl_2$ заменен 1 *мл* воды), выдерживают 20 мин. при 60°, затем 10 мин. в холодной воде, и немедленно фотометрируют при 6600 А. Для построения калибровочной кривой готовят серию р-ров $HgCl_2$ с содержанием 5, 10, 20, 30, 40, 50 γ/*мл*. Ввиду того, что ионы Hg^{2+} сорбируются стеклом, посуду промывают 5%-ным р-ром Na_2CO_3 или 4%-ным NaOH и затем разб. HCl. Проверка метода на 30 объектах показала, что максим. погрешность составляет $\pm$ 5%, средняя —0,637%. Метод применим для микроопределения Hg в воздухе. Н. В.

4145. **Отделение ртути от золота ионным обменом.** Мак-Невин, Ли (The separation of mercury from gold by ion exchange. MacNevin W. M., Lee I. L.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 544—546 (англ.; резюме франц., нем.)

На основании большого различия между константами устойчивости комплексных анионов, $HgCl_3^-$ и $AuCl_4^-$ (соответственно $8{,}3\cdot10^{-15}$ и $5\cdot10^{-22}$), предположена возможность выбора такой конц-ии Cl^- в р-ре, при которой Hg будет еще присутствовать в виде Hg^{2+} и, следовательно, будет задерживаться катионитом, а Au будет присутствовать уже в виде $AuCl_4^-$ и, следовательно, ионитом не будет задерживаться. Опыты вели с колонкой высотой 100 *см* и диам. 55 *мм*, содержащей 800 *г* катионита дауэкс-50 в Н-форме, отмытой дистилл. водой до pH 5. Через колонку пропустили р-р 400 *г* Au и 8 *г* Hg в 1800 *мл* 2 н. HCl, со скоростью 10 *мл/мин* и затем ~ 1500 *мл* дистилл. воды для отмывки колонки от исходного р-ра; при этом было достигнуто полное разделение Au и Hg. Ни в одной из 100-*мл* порций вытекающего р-ра и промывных вод не было обнаружено Hg (с помощью р-ра KJ, а также спектрографически в объединенном вытекающем р-ре). В последнем не было обнаружено никаких металлов, кроме Au. Процесс разделения Au и Hg продолжался 6 час. Hg была извлечена из колонки с помощью 2 н. HCl, после чего колонка могла быть использована снова. А. Г.

4146. **Новый метод весового определения ртути.** Спаку Г., Лупан Санда, Хим. ж. Акад. РНР, 1954, **3**, 55—61

К р-ру, содержащему ртутную соль, добавляют KJ до растворения осадка (образуется K_2R, где R — $[HgJ_4]$) и насыщ. водн. р-р (~0,6%-ный) реактива $R'J_6$, где R'—$[Cr_4(OH)_6(CH_2NH_2CH_2NH_2)_6]$, до перехода окраски р-ра в яркорозовую (избыток реактива 15—20 *мл*). Взбалтывают 2—3 мин. и оставляют на 2 часа для кристаллизации. Осадок J_2R_2R' промывают 2—3 порциями воды, 50%-ным спиртом, затем спиртом, эфиром и высушивают в вакууме над P_2O_5. Фактор пересчета (ФП) 0,1714. Оптимальное кол-во ртути 0,0079—0,0721 *г*, погрешность $\leqslant$ 0,1 *мг*. Из р-ров, предварительно подкисленных 2 н. HNO_3 (1 *мл* на 20 *мл* р-ра), по вышеприведенной методике получено комплексное соединение $(NO_3)_2R_2R'$ (I). ФП = 0,1815; погрешность $\leqslant$ 0,3 *мг*. Аналогично может быть осажден $Cl_2R_2R' \cdot 5H_2O$ (II) (кристаллизационная вода теряется при 105°, но не удаляется в вакууме над P_2O_5); ФП=0,1785, погрешность $\leqslant$ 0,2 *мг*. I и II получены впервые. В. П.

4147. **Гетерометрическое микроопределение ртути или меркаптобензотиазола.** Бобтельский, Юнгрейс (The heterometric microdetermination of mercury or mercaptobenzthiazole. Bobtelsky M., Jungreis E.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 562—571 (англ.; резюме франц., нем.)

Гетерометрический метод определения Hg^{+} при помощи меркаптобензтиазола (I) (или I при помощи Hg^{2+}) является весьма чувствительным. Титрование производят в водн. или разб. спирт. ($\leqslant$50% спирта) р-ре при pH 2—10. При определении I получают две конечные точки: первая (начало осаждения) дает приближенную величину, вторая (первая точка максим. оптической плотности) — более точную. Во всех случаях образуется нерастворимый комплекс HgI_2. Присутствие больших кол-в сильных к-т мешает. Значительные кол-ва CH_3COOH мешают в водн. р-ре. При определении Hg^{+} в кислом р-ре получена горизонтальная линия максим. оптич. плотности, тогда как в щел. р-ре наблюдается точка максимума, что объясняется растворением HgI_2 в щел. р-ре с образованием HgI_4^{2-}. 1—2 *мг* Hg^{2+} или I могут быть определены в 20—30 *мл* р-ра с погрешностью $\leqslant$ 3%. Продолжительность титрования 10—20 мин. В. М.

4148. **Гетерометрическое микроопределение ртути в присутствии избытка посторонних металлов при помощи меркаптобензотиазола.** Бобтельский, Юнгрейс (The heterometric microdetermination of mercury with mercaptobenzthiazole in the presence of an excess of foreign metals. Bobtelsky M., Jungreis E.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 72—78 (англ.; резюме франц., нем.)

Для определения Hg^{2+} в присутствии различных катионов 20 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 1 *мл* 1 *М* CH_3COOH и ~ 2 *мг* Hg^{2+}, титруют гетерометрически 0,005—0,01 *М* спирт. р-ром меркаптобензотиазола (I). $\leqslant$ 0,2 *М* Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co и Cd не мешают. Кон-ция Pb должна быть < 0,1 *М*, а Al, Cr и Fe < 0,05 *М*. При выполнении этих условий погрешность определения Hg $\leqslant$ 3%, хотя в присутствии Ca, Ba, Al, Cr максим. значение оптич. плотности титруемого р-ра снижается. В присутствии Bi^{3+} и Cu^{2+} титрование выполняют после введения комплексообразователей, напр. при значительном избытке Bi^{3+} вводят четырехзамещ. этилендиаминтетраацетат натрия (II), а для Cu^{2+} II или трехзамещ. цитрат натрия (III). Для определения 1—2 *мг* Hg в присутствии Bi к 20 *мл* анализируемого р-ра добавляют II для связывания Bi и избыток CH_3COONa, связывающего сильную к-ту. Полученный р-р титруют спирт. р-ром I и по кривой титрования определяют конечную точку. Погрешность определения Hg $\leqslant$ 3%, даже если кол-во Bi составляет 98% от общего содержания металлов в р-ре. Ана-

логичным способом определяют Hg в присутствии Cu^{2+}, но титрование ведут в уксуснокислом р-ре. Погрешность определения Hg 1—2%. При применении III в качестве комплексообразователя для Cu титрование ведут в водно-спирт. р-рах с добавкой 15—30% спирта. К анализируемому р-ру, содержащему $\leqslant$ 2 *мг* Hg^{2+} и избыток Cu^{2+}, добавляют III (молярное отношение III: Cu должно быть $\geqslant$ 1), 2 *мл* 1 *M* NH_4NO_3, 2 *мл* 1 *M* NH_4OH, 5—10 *мл* спирта, разбавляют до 30 *мл* и титруют р-ром I. Титрование продолжается 10—15 мин.; погрешность определения Hg$\leqslant$2%. Н. П.

4149. **Определение ртути в моче. Юханссон, Урнелль** (Determination of mercury in urine. Johansson Axel, Uhrnell Hans), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 583—586 (англ.)

Метод определения Hg в моче заключается во влажном сожжении органич. в-ва под действием кислого р-ра $KMnO_4$ (I), восстановлении избытка I, экстракции Hg р-ром дитизона (II) в $CHCl_3$ (III) и спектрофотометрировании полученного экстракта. К 500 *мл* мочи порциями добавляют 50 *мл* конц. H_2SO_4, а затем 25 *г* твердого I. Смесь взбалтывают, нагревают с обратным холодильником до кипения и кипятят 8 час. Если весь I будет израсходован, смесь охлаждают, добавляют еще ~ 10 *г* I и снова кипятят (общая продолжительность кипячения 8 час.). Охладив смесь до ~ 20°, промывают холодильник ~ 15 *мл* воды и при взбалтывании добавляют порциями (по 2—3 *мл*) 15%-нук H_2O_2 до обесцвечивания р-ра. Затем добавляют небольшой избыток 4%-ного р-ра I и восстанавливают I 0,5 *M* р-ром $H_2C_2O_4$ (+ избыток 2—3 *мл*). Измеряют объем полученного р-ра и отбирают 20 *мл* для предварительной экстракции. После добавления 1 *мл* ~ 0,0007%-ного р-ра II в III смесь встряхивают и изучают в рассеянном свете. При постепенном обесцвечивании р-ра II к оставшемуся после отбора 20 *мл* р-ру добавляют небольшой избыток 4%-ного р-ра I и обесцвечивают р-р 5%-ным р-ром H_2O_2; затем приливают еще 2 *мл* р-ра H_2O_2 и в течение 1 часа кипятят смесь с обратным холодильником. Для экстракции Hg к р-ру, разб. до 1,6 *л* (pH 0—1), добавляют 25 *мл* р-ра II в III, смесь встряхивают 100 раз и фильтруют органич. слой через стеклянную вату. Часть р-ра используют для измерения светопоглощения, а остаток встряхивают с насыщенной III смесью 50 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и 10 *мл* 1,5%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$. Освобожденный от Hg р-р II в III фильтруют через стеклянную вату и используют в качестве р-ра сравнения при спектрофотометрировании (при 490 *мμ*). Вносят поправку на следовые кол-ва Hg, присутствующие в реактивах. Добавки различных соединений Hg (10—50 γ) к воде или моче определены описанным методом с погрешностью $\leqslant$ 20%. Н. П.

4150. **Отделение и открытие иона алюминия в качественном анализе. Смит, Шут** (Separation and detection of the aluminum ion in qualitative analysis. Smith Sterling B., Shute John M.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 380—382 (англ.)

Осадок гидроокисей Fe, Al, Cr на бумажном фильтре растворяют в 1 *мл* 3 *M* HCl и фильтр промывают 1 *мл* H_2O. К р-ру добавляют 2 *мл* 6 *M* р-ра NaOH, 2 *мл* бромной воды и нагревают 3—4 мин. на водяной бане. Р-р фильтруют, нейтрализуют 12 *M* HCl и добавляют одну каплю к-ты в избытке. Добавляют 5 капель 10%-ного р-ра мононатриевой соли N,N-диоксиэтилглицина, р-р нейтрализуют 6 *M* NH_4OH и добавляют две капли NH_4OH в избытке. Осадок отфильтровывают, промывают 2 *мл* H_2O, растворяют в 1 *мл* HCl и фильтр промывают 1 *мл* H_2O. К р-ру добавляют 1 *мл* 3 *M* ацетат аммония и 3 капли р-ра алюминона. После перемешивания добавляют 6 *M* NH_4OH до щел. р-ции по лакмусу и нагревают 2—3 мин. на водяной бане. Ярко-красный хлопьевидный осадок указывает на присутствие Al. Л. Ч.

4151. **Новый метод определения алюминия и кальция в растворах ацетата алюминия DAB. 6. Шмиц** (Eine neue Bestimmung des Aluminium- und Kalziumgehaltes in Liquor Aluminii acetici DAB. 6. Schmitz B.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 27, 637—640 (нем.)

Метод определения Al представляет собой видоизменение ранее описанного способа, основанного на связывании Al^{3+} избытком 0,1 *M* р-ра этилендиаминтетраацетата натрия (I) и на обратном оттитровывании непрореагировавшего I 0,1 *M* р-ром $ZnSO_4$ (II) при pH 8—10 и 40°. Ввиду невысокой устойчивости комплекса Al с I в этих условиях и вытекающей отсюда возможности обмена связанного Al на Zn, автор предлагает оттитровывать избыток I р-ром II при 2—5°. При низкой т-ре значительно замедляется образование комплекса Al с эриохром черным T(III), благодаря чему конец титрования можно точно установить по изменению окраски от голубовато-стальной до винно-красной, устойчивой в течение 0,5—1 мин. Для определения Al + Ca, 25 *г* анализируемого р-ра ацетата Al разбавляют до 200 *мл*, отбирают пробу объемом 20 *мл*, разбавляют ее до 200 *мл* и добавляют к ней 20 *мл* 0,1 *M* р-ра I. Если при этом появляется муть, то р-р нагревают до 80° до просветления, быстро охлаждают, добавляют 10 *мл* буферного р-ра, охлаждают до 1—3°, вводят немного III и титруют избыток I р-ром II. Если отношение Al : Ca в анализируемом р-ре не ниже 3 : 1, то Ca титруют отдельно по мурексиду. Для определения Ca к пробе анализируемого р-ра, приготовленной вышеописанным способом, добавляют 3 *мл* 25%-ной HCl и 10 *мл* 5%-ного р-ра буры. Введением последней удается предотвратить осаждение $Al(OH)_3$ в щел. среде, создаваемой добавлением 15 *мл* 15%-ного р-ра NaOH. К щел. р-ру добавляют немного мурексида и немедленно титруют 0,1 *M* р-ром I до появления пурпурно-фиолетовой окраски. В конце титрования р-р I добавляют медленно и при энергичном помешивании, наблюдая окраску анализируемого р-ра при дневном свете. Наибольшее отклонение отдельных результатов определения 7,56% Al и 1,39% Ca в р-ре продажного ацетата Al от среднего арифметич. не превышает соответственно 0,076 и 0,01%. Н. П.

4152. **Сравнение различных аналитических методов определения общего алюминия в сталях. Лакомбль, Дор** (Comparaison des méthodes analytiques et spectrales du dosage de l'aluminium total dans les aciers. Lacomble M., Dor L.), Rev. univers mines, 1955, **11**, № 2, 86—97; Rev. métallurgie, 1955, **52**, № 3, 190—200 (франц.)

Общее содержание Al в сталях многократно определялось весовым, хим., колориметрич. и спектральным методами. Полученные результаты подверглись подробной математич. обработке и в итоге было установлено, что наибольшую воспроизводимость дает спектральный метод. Наибольшая ошибка характерна для весового метода. Техника спектрального анализа не описана. Т. Г.

4153. **Определение галлия и индия в пылях свинцового, цинкового и медного производства флуоресцентным методом. Гурьев С. Д., Гинзбург Л. Б., Шибаренкова А. П.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 387—397

Сотые и тысячные доли процента Ga и In в пылях свинцового, цинкового и медного произ-ва (навеска 0,1—0,5 *г*) определяют по флуоресценции их 8-оксихинолинатов в $CHCl_3$ в УФ-свете (ртутнокварцевая лампа СВДШ-250 и фильтр из увиолевого стекла). Ga отделяют от большинства мешающих элементов экстракцией $GaCl_3$ из 6 н. HCl после восстановления Fe^{3+}, а также

Sn^{2+}, As^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} металлич. кадмием. 8-оксихинолинат Ga экстрагируют хлороформом из р-ра (pH 2,6), содержащего фталатный буфер и 1 *мл* 0,1%-ного р-ра 8-оксихинолина. Кол-во Ga находят методом визуального флуорометрич. титрования в затемненной комнате или камере. Метод позволяет определять 0,5—10 γ Ga в пылях свинцового и цинкового произ-ва. 5—30 γ In полностью экстрагируются из водн. р-ра объемом 25 *мл* с pH 3,5 (фталатный буфер) при помощи 5 *мл* 0,2%-ного р-ра 8-оксихинолина в $CHCl_3$. Сравнивают интенсивность флуоресценции экстракта и серии стандартов, не отделяя водн. фазы, в цилиндре Эггерца или же применяют флуорометрич. титрование. Интенсивность желтой флуоресценции экстракта в УФ-свете увеличивается с конц-ией In (0—30 γ In в 5 *мл* $CHCl_3$). Вредное влияние небольших кол-в Al, Sn и Mo можно устранить добавкой цитрата натрия в водн. р-р до прибавления оксихинолина. Так как цитрат слегка уменьшает интенсивность флуоресценции In, то в р-р для сравнения вводят примерно такое же кол-во цитрата. Влияние небольших кол-в Cu устраняют добавлением $CS(NH_2)_2$. Индий отделяют от большинства мешающих элементов экстракцией $InBr_3$ эфиром из 5 н. HBr в присутствии восстановителя и реэкстракции из эфирной фазы при помощи 6 н. HCl в присутствии окислителя. После такой обработки из обычно встречающихся в пылях элементов в р-р вместе с индием переходят небольшие кол-ва лишь Cu, Zn и Fe, влияние которых легко устраняется. В. С.

4154. Органические соосадители. 3. Соосаждение таллия. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В., Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 4, 211—216

Метод отделения Tl от других элементов [Sb (5+), Au (3+), Fe (3+), Mo(6+) и W (6+)] основан на несоосаждаемости Tl^+ с осадком, образующимся при взаимодействии *n*-диметиламиноазобензола (**I**) с метиловым оранжевым (**II**). Несмотря на значительное различие нормальных окислительно-восстановительных потенциалов систем Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 *в*) и Tl^{3+}/Tl^+ (1,22 *в*), почти все Fe в анализируемом р-ре должно быть 2-валентным, чтобы Tl находился в неосаждаемом одновалентном состоянии. Перед отделением мешающих элементов к анализируемому р-ру добавляют гидрохинон (**III**). Fe^{2+} подобно Tl^+ не соосаждается с осадком, образующимся при взаимодействии **I** с **II**. При последующем соосаждении Tl органич. осадком увлекаются окисленные формы Tl и Fe. Дальнейшее отделение Tl от Fe осуществляют гидролитич. осаждением Fe(3+) нагреванием с $CO(NH_2)_2$. Для определения Tl в граните 1,5 *г* тонкоизмельченного порошка, предварительно меченного изотопом Tl^{204}, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, 5 *мл* HF и выпаривают смесь досуха сначала на водяной, а затем на песчаной бане. Повторив обработку 2—3 раза, добавляют к остатку 5 *мл* HCl (уд. в. 1,12), нагревают на водяной бане и смывают р-р в стакан 10 *мл* горячей HCl (уд. в. 1,12). Р-р нагревают в течение часа на водяной бане с 20—50 *мг* твердого **III**, разбавляют его до кислотности 0,2—0,3 н. по HCl и прибавляют 20 *мл* р-ра 6 *г* **I** в 97 *мл* спирта + 3 *мл* конц. HCl. При перемешивании добавляют по каплям 20 *мл* насыщ. р-ра **II**. Через 30—40 мин. осадок отфильтровывают и промывают 40—80 *мл* промывной жидкости (к 150 *мл* воды добавляют 5 *мл* 6 н. HCl и по 0,5 *мл* р-ров **I** и **II**). Tl^+ в фильтрате переводят в Tl^{3+}, добавляя профильтрованный насыщ. р-р белильной извести до перехода окраски в желтую. Через 1 час добавляют 25 *мл* р-ра **I** и (по каплям) 25 *мл* р-ра **II**. Через 30—40 мин. осадок отфильтровывают, промывают 40—80 *мл* промывной жидкости, подсушивают, переносят с фильтром в тигель, смачивают 0,5 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1) и обугливают под ИК-лампой. Затем тигель с осадком помещают в холодный муфель, в течение 3—4 час. повышают т-ру до 350—400° и озоляют при этой т-ре 1,5—2 часа. $0,1—1\cdot10^{-6}$ % Tl выделяют описанным методом на ~92%. Неполнота выделения объясняется самопоглощением излучения Tl^{204}, поправку на которое не вводили. Даже при разбавлении Tl $1:1\cdot10^{10}$ ионы $TlCl_4^-$ количественно соосаждаются из р-ров в 0,2 н. HCl с органич. осадком, образующимся при взаимодействии **I** с **II**. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 21373. Н. П.

4155. Колориметрический метод определения таллия по реакции с метилфиолетовым. Гурьев С. Д., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 371—377

Новый колориметрич. метод определения Tl основан на образовании окрашенного соединения с метилфиолетовым и на последующем извлечении полученного соединения толуолом. Максимум поглощения лежит в интервале 540—620 *мμ*. Молярный коэфф. поглощения равен 48 000 при 570 *мμ* и 64 000 при 620 *мμ*. Интервал конц-ии Tl, доступный измерению, при $l = 10$ *мм* лежит в пределах 0,8—40 γ в 10 *мл* толуола. Описанным методом определяют тысячные и десятитысячные доли процента Tl в навеске 0,2—0,5 *г*. В. С.

4156. Фотоколориметрическое определение титана в чистом алюминии при помощи сульфосалициловой кислоты. Штёйер, Дункель (Die photometrische Bestimmung des Titans mit Sulfosalicylsäure in Reinaluminium. Steuer E., Dunkel H.), Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, № 5, 205—207 (нем.; резюме англ., франц.)

Для определения Ti в чистом и легированном Al использована р-ция между Ti и сульфосалициловой к-той в солянокислом р-ре. Для получения устойчивой окраски берут минимально 5 *г* сульфосалициловой к-ты на навеску 0,4 *г*. Фотометрирование ведут при 405 *мμ*. Мешающее влияние Fe^{3+} устраняют добавлением тиогликолевой к-ты, восстанавливающей Fe^{3+} до Fe^{2+}, V, Si, Mg, Ca, Zn не мешают. В присутствии $\leqslant 0,1\%$ Cu добавляют свинцовую соль диэтилдитиокарбаминовой к-ты и извлекают диэтилдитиокарбамат меди при помощи $CHCl_3$ при pH 3,5. Метод дает воспроизводимые результаты; определение продолжается 40 мин.; при навеске 1 *г* и $\leqslant 0,005\%$ Ti среднее расхождение составляет ± 3—5%. Н. Д.

4157. Химия тория. II. Объемное определение тория. Датт, Чаудхури (Chemistry of thorium II. Volumetric determination of thorium. Dutt N. K., Chowdhury A. K.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 515—518 (англ.; резюме франц., нем.)

м-Нитробензоат тория $[Th(C_7H_4NO_4)_4]$ · осаждают по методу описанному ранее (Neish A. C., J. Amer. Chem. Soc., 1904, **26**, 780). Осадок промывают спиртом до удаления следов к-ты, фильтр с осадком переносят в колбу и обрабатывают 25 *мл* 40%-ной H_2SO_4 и 25 *мл* воды. К р-ру добавляют р-р $TiCl_3$ и избыток его оттитровывают р-ром железо-аммониевых квасцов (при установлении титра р-ра $TiCl_3$ в колбу помещают бумажный фильтр, смоченный спиртом). Титрованием определяют кол-во NO_2-групп, по которому рассчитывают кол-во Th. Сообщение I см. J. Indian Chem. Soc. 1951, **28**, 86—88. Е. Т.

4158. Быстрое объемное определение тория при помощи фторида по индикатору SPADNS. Банерджи (Rapid titrimetric determination of thorium with fluoride using SPADNS. Banerjee Gurupada), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 6, 417—422 (англ.)

Окраска устойчивого в кислой среде комплекса Th с 2-(*n*-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновой к-той (SPADNS) (**I**) при титровании

р-ром F^- резко изменяется в конечной точке из сине-фиолетовой в багряно-красную. **I** готовят следующим образом: 2 *г* сульфаниловой к-ты растворяют в 20 *мл* воды, содержащей 0,6 *г* безводн. Na_2CO_3. К этому р-ру прибавляют р-р 0,7 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды. Смесь охлаждают во льду и приливают 30 *мл* 12 н. HCl при перемешивании. Затем к смеси прибавляют 4,6 *г* Na-соли хромотроповой к-ты, растворенной в 80 *мл* воды, и по окончании р-ции сочетания — 140 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Через 1 час. отделяют Na-соль красителя и сушат ее при отсасывании. Краситель растворяют в 60 *мл* горячей воды, р-р фильтруют и при кипячении добавляют 100 *мл* горячего спирта. Охлаждают, фильтруют, осадок промывают небольшим кол-вом спирта и сушат при 110°. Выход Na-соли **I** составляет 9 *г*. К аликвотной порции анализируемого р-ра ($\lesssim$100 *мг* Th) добавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра pH 3,09 (100 *мл* 1 н. CH_3COONa и 97 *мл* 1 н. HCl разбавляют до 500 *мл*), 2 *мл* 0,02%-ного водн. р-ра индикатора, разбавляют до 50 *мл* и титруют 0,1385 *M* NaF по свидетелю (к 10 *мл* ацетатного буферного р-ра и 2 *мл* 0,02%-ного р-ра индикатора добавляют воду до объема, равного общему объему титруемого р-ра). Приведена калибровочная кривая титрования проб, содержащих от 5 до 88 *мг* Th в 50 *мл*. Zr, Hf и другие элементы, образующие нерастворимые фториды, а также PO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ мешают; Cl^-, NO_3^- и NH_4^+ не мешают. Б. Б.

4159. Спектрофотометрическое определение тория при помощи тринатриевой соли 2-(2-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-фениларсиновой кислоты и некоторые свойства полученных комплексов. **Б е р д** (Spectrophotometric determination of thorium with the trisodium salt of 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzenearsonic acid and some properties of complexes involved. B y r d C a r o l H u n t e r, Abstr. doctoral thesis Chem., Iowa State Coll., 1953—1954); Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 389—390 (англ.)

Изменение спектра поглощения тринатриевой соли 2-(2-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-фениларсиновой к-ты (**I**) с pH р-ра показывает, что по мере отщепления водорода группой $AsO(OH)_2$ равновесие смещается в сторону образования гидразоновой формы красителя. При низких значениях pH р-ры **I** устойчивы, но они изменяются с течением времени в нейтр. и щел. средах. Исправленные значения pK диссоциации водородов арсиновой к-ты соответственно равны 3,36 и 7,92. В присутствии избытка **I** наибольшее различие светопоглощения **I** и Th-комплекса при 540 *мμ* имеет место при pH $\sim$1. При низких значениях pH светопоглощение р-ра не изменяется с течением времени. Методом непрерывных изменений установлено, что в р-ре преобладает комплекс с отношением **I** : Th = 3 : 2. Возможно образование и других комплексов. Предположено, что все образующиеся комплексы являются анионными. Выделенный осадок (высушенный при 105°), по данным анализа, содержит 2 молекулы кристаллизационной воды и представляет собой комплекс с отношением **I** : Th = = 1 : 1. Установлены оптимальные условия спектрофотометрич. определения Th и разработаны методы определения 20—2000 γ ThO_2. Определению мешают Fe^{3+}, Bi^{3+}, U(4+), U (6+), Ti (4+), Cr (3+), катионы редкоземельных элементов, PO_4^{3-} и SO_4^{2-}. Для быстрого определения Th в монаците последний сплавляют с кислым фторидом калия и отделяют фториды Th и редких земель центрифугированием, осадок растворяют в подкисленном HNO_3 насыщ. р-ре Al $(NO_3)_3$, экстрагируют Th окисью мезитила и реэкстрагируют водой и спектрофотометрически определяют Th в форме комплекса с **I**. Н. П.

4160. Фотоколориметрическое определение германия с фенилфлуороном в пылях свинцового и цинкового производства. **Г и н з б у р г Л. Б., Г у р ь е в С. Д., Ш и б а р е н к о в а А. П.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 378—386

Исследована р-ция Ge с фенилфлуороном. Р-ры фенилфлуороната Ge поглощают свет преимущественно в участке спектра с длиной волны до 500 *мμ*. Молярный коэфф. поглощения равен 77 000 при 490 *мμ* и 30 500 при 530 *мμ*. Интервал конц-ии Ge, доступный измерению при $l = 1$ *см* и 530 *мμ*, лежит в пределах 1—50 γ в объеме 25 *мл*. Разработан фотоколориметрич. метод определения Ge при помощи фенилфлуорона применительно к продуктам, содержащим значительные кол-ва тяжелых металлов. Высокая чувствительность р-ции позволяет исходить из навески 0,1—0,2 *г* при содержании Ge > 0,005% и из навески 0,5—1,0 *г* при содержании Ge < 0,005%, что значительно упрощает анализ. Продолжительность определения составляет 3—4 часа. В. С.

4161. Фотометрическое определение германия после его отделения методом хроматографии на бумаге. **Л а д е н б а у э р, С л а м а** (Photometrische Bestimmung des Germaniums nach papierchromatographischer Abtrennung. L a d e n b a u e r I n g e - M a r i a, S l a m a O.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 903—910 (нем.; резюме англ., франц.)

Количественное определение Ge в минералах основано на его отделении методом хроматографии на бумаге и последующем колориметрировании комплекса Ge с фенилфлуороном (**I**). В качестве подвижных р-рителей испытаны смеси *н*-бутанол (**II**)-10%-ная HNO_3 (**III**) и **II**-10%-ная HBr. При использовании последней смеси получены заниженные результаты вследствие улетучивания $GeBr_4$ во время высушивания хроматограммы. Поэтому при хроматографич. отделении Ge от других элементов, присутствующих в цинковой обманке (**IV**), подвижным р-рителем служит смесь **II**-**III**. Для определения Ge 0,1 *г* **IV**, содержащей 0,03—0,05% Ge, сплавляют с 10—20-кратным кол-вом Na_2O_2, выщелачивают плав водой, осторожно нейтрализуют охлаждаемый льдом р-р серной к-той и подкисляют его H_2SO_4 до 6 н. конц-ии. Через подкисленный р-р пропускают на холоду в течение 45 мин. ток H_2S и оставляют на ночь под колоколом рядом с чашечкой, наполненной сероводородной водой. Осадок отфильтровывают через фильтровальную трубочку, промывают его 6 н. H_2SO_4, насыщенной H_2S, и растворяют GeS_2 в виде сульфосоли осторожным кипячением с аммиаком (**V**). После стояния в течение ночи р-р пересасывают в Pt-тигель, выпаривают досуха, растворяют остаток в конц. **III** и снова выпаривают, удаляя остаток **III** осторожным нагреванием на открытом пламени. Остаток растворяют в **V**, р-р кипятят, упаривают до небольшого объема и наносят микропипеткой пробу на фильтровальную бумагу Шлейхер-Шюлль № 2043 b. Пробу и стандартный р-р наносят на полоску шириной соответственно 12 и 4 *см*, высушивают капли, хроматографируют 20 час. и через час проявляют хроматограмму сравнения р-ром **I**. Затем вырезают из хроматограммы анализируемой пробы участок соответствующей длины, элюируют Ge водой и в аликвотной части элюата колориметрируют Ge с **I**, следуя ранее опубликованной прописи (Cluley H. J., Analyst, 1951, **76**, 523). Средняя ошибка определения $\sim$38 γ Ge в **IV**, содержащей 0,034% Ge, составляет 9,41%. Bi и Ti при хроматографировании не отделяются от Ge и, кроме того, мешают его колориметрич. определению. Не мешают: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, As(3+), Sb(3+), Sn(4+), As(5+) и Sb(5+). Н. П.

4162. Весовое определение свинца двузамещенными дитиокарбаматами. Бреманис, Шайбле, Бергнер (Die gravimetrische Bestimmung von Blei mit disubstituierten Dithiocarbaminaten. Bremanis E., Schaible L., Bergner K. G. L. analyt. Chem., 1955, 145, № 1, 18—23 (нем.)

Двузамещенные дитиокарбаматы в присутствии цианида щел. металла количественно осаждают лишь Pb^{2+} и Tl^{+}. Соединения Pb^{+} $Pb[SC(S)NR_1R_2]_2$ являются новой удобной весовой формой для определения Pb. Для определения 2—300 *мг* Pb при помощи пиперидин-N-дитиокарбамата натрия $[(CH_2)_5 = N - C(S)SNa]$ в присутствии As, Sb, Sn, Cu, Fe, Zn, Co, Ni к р-ру соли Pb^{+} или сплава Pb на каждые 0,1 *г* металла или сплава добавляют 1 *г* винной к-ты, нейтрализуют по фенолфталеину 33%-ным NaOH и на каждые 100 *мл* р-ра добавляют 10 *мл* р-ра щелочи. Затем вводят р-р 1—2 *г* KCN в небольшом кол-ве воды и при помешивании приливают на каждые 0,1 *г* Pb ~ 10 *мл* свежеприготовленного 10%-ного водн. р-ра осадителя. Через 10 мин. фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель А2, осадок промывают 8—10 порциями 1%-ного водн. р-ра осадителя и 3 порциями воды. Осадок сушат 1 час при 110—130°. Фактор пересчета на Pb 0,3926. Метод позволяет проводить определение быстрее, чем классич. сульфатный. Погрешность определения— обычная при весовом анализе. CH_3COO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- не мешают; Tl, Cd, Ag, Bi, Hg, Mg мешают. При одновременном присутствии Cd и Ag осадок, полученный по вышеприведенному методу, отфильтровывают и промывают ~10 порциями 1%-ного водн. р-ра осадителя, фильтр с осадком кипятят с 30%-ной HNO_3 до удаления окислов азота. Р-р фильтруют, бумажную массу промывают водой и Pb снова осаждают. При осаждении Pb в присутствии Bi применяют 10%-ный р-р осадителя в 1 н. NaOH. В остальном определение ведут, как в случае с Cd и Ag. В. Л.

4163. Непосредственное фотометрическое определение ванадия, хроматографированного на бумаге. Лакур (La photométrie directe sur papier du vanadium chromatographié. Lacourt A.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 824—838 (франц.; резюме нем., англ.)

Метод определения V(5+) основан на фотометрировании черного комплекса, образуемого 8-оксихинолином с ванадатом. Предварительно измеряют светопоглощение бумаги ватман № 4, кондиционированной над P_2O_5 в течение нескольких дней. Определенный объем анализируемого солянокислого р-ра наносят на полоску такой бумаги (12,5×1 *см*) и высушивают под ИК-лампой 10 мин. при 38—40°. Поскольку V(5+) восстанавливается бумагой при комнатной т-ре в присутствии Cl^-, пятно дважды выдерживают (по 20 сек.) перед проявлением над бромной водой. Перед второй обработкой пятно выдерживают над конц. NH_4OH и после испарения NH_3 и Br_2 проявляют уксуснокислым р-ром 8-оксихинолина. Пятно высушивают под ИК-лампой 30 мин. при 40° и немедленно фотометрируют. Интенсивность окраски пятна нехроматографированного V почти не изменяется во времени. Интенсивность окраски пятна хроматографированного V снижается в отсутствие Cr на 17—18% по прошествии 2 суток. В присутствии Cr интенсивность окраски пятна за 1 сутки снижается на 51%. На результаты измерения влияет объем взятой для анализа пробы, вследствие чего для анализа и построения калибровочной кривой употребляют пробы одинакового объема. Для получения воспроизводимых результатов следует наносить круглые пятна; их форма сохраняется и после хроматографирования. В присутствии примесей, мешающих проявлению хроматограммы, пользуются стандартными р-рами. Средняя квадратичная погрешность 12 определений 3 γV(5+) после хроматографирования в отсутствие мешающих элементов составляет ±2,76%. Большие кол-ва Ni, Ti и Cr мешают проявлению и измерениям, вследствие чего описанный метод не может быть использован для определения V в легированных сталях. Н. Н.

4164. Пересмотр полярографических методов определения катионов. Агуаш да Сильва (Revisão de métodos polarográficos de dosagem de catiões. Águas da Silva Maria Teresa), Tecnica, 1955, 29, № 249, 287—294 (порт.)

Установлены оптимальные условия для полярографич. определения Ti, Nb и Ta. Ti определяют при pH 0,4—0,6, фон 0,1 *M* $K_2C_2O_4$ + 0,005% желатины + + 0,6 *M* H_2SO_4. Присутствие Fe, Al, Nb и Ta не препятствует определению. Nb и Ta определяют при pH 5,6—5,8, фон 0,1 *M* $K_2C_2O_4$ + желатина 0,1% $E_{1/2}$ Nb и Ta практически совпадают (—1,75 *в*), почему их раздельное определение при совместном присутствии невозможно. Ti не мешает определению Nb и Ta. Б. А.

4165. Новый вариант колориметрического определения висмута в свинцовых концентратах. Красильникова Л. Н., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 363—370

Разработан новый вариант колориметрич. метода определения Bi тиомочевиной. Bi отделяют от мешающих элементов (Fe и Sb) тиосульфатом натрия. Метод рекомендован для определения тысячных долей процента Bi в свинцовых концентратах. Метод обеспечивает удовлетворит. точность и воспроизводимость результатов. Продолжительность определения 6—7 часов. В. С.

4166. К аналитической химии висмута. Качественная реакция и новый весовой метод определения висмута. Поп (Contribuţii la chimia analitică a bismutului. O reacţie calitativă şi o nouă metodă gravimetrică pentru determinarea bismutului. Pop Augustin), Studii şi cercetări chim., 1954, 2, № 3—4, 245—251 (рум.; резюме русс., франц.)

Метод качеств. и колич. определения Bi основан на его осаждении в виде $[Co(NH_3)_6][BiCl_6]$ из солянокислого р-ра, могущего содержать и другие к-ты. В присутствии щел. и щел.-зем. металлов, Cu, Al, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Hg и Zn переосаждения не требуется; продолжительность определения 1 ч. 30 м. В присутствии Cd, Sb и Sn необходимо переосаждение; продолжительность определения в этом случае составляет $2^1/_2$—3 часа. В. С.

4167. Решение химикоаналитической загадки. Блох (De oplossing van een chemisch-analytisch raadsel. Bloch L.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 30, 548 (голл.; резюме англ.)

Следы нитрозилсерной к-ты $HO \cdot SO_2 \cdot ONO$ в концентрированной H_2SO_4, применяемой для растворения сурьмяных сплавов, мешают титрованию Sb(3+) броматом. Чтобы избежать этого затруднения, к р-ру образца сплава прибавляют воду. В. С.

4168. Колориметрическое определение хрома в бронзе по реакции с трилоном Б. Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 6, 642—644

Навеску бронзы (0,4—1,3% Cr) 0,5 *г* растворяют при нагревании в 25 *мл* смеси к-т (60 *мл* HNO_3 1 : 1 и 40 *мл* H_2SO_4 1 : 1); нагревание ведут до выделения паров SO_3. После охлаждения р-р разбавляют до 70—75 *мл*, нагревают до 60—70° и выделяют Cu электролизом при 2,0—2,5 *а*. По окончании электролиза р-р разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной части р-ра 20 *мл* прибавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра трилона Б (комплексона III), 4—5 капель р-ра фенолфталеина и добавляют разб. NH_4OH (1 : 1) до перехода окраски р-ра в блед-

морозовую, после чего добавляют 5 *мл* 2 н. CH_3COOH. Р-р кипятят 5 мин., охлаждают и разбавляют до 50 *мл* и колориметрируют с зеленым светофильтром в 5-*см* кювете электрофотоколориметра ФЭК-М. Стандартные р-ры содержат 0,1—2,0 *мг* Cr в 50 *мл* р-ра (с интервалом в 0,2 *мг*). Наиболее интенсивная окраска наблюдается при pH 3—5. Окраска устойчива более трех недель. Закон Бера выполняется в интервале 5—80 γ/*мл* Cr. Избыток трилона Б не влияет на оптич. плотность. По точности разработанный метод не уступает обычному объемному методу. А. И.

4169. **Определение алюминия и молибдена в алюминий-молибденовых сплавах. Ферден** (Bestemmelse av aluminium og molybden i aluminium-molybden legeringer. Foerden Arne), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1955, **15**, № 3, 44—45 (норв.)

К навеске 0,2—0,5 *г* измельченного сплава прибавляют 10—20 *мл* конц. HCl и нагревают до кипения. После прекращения выделения H_2 для сплавов, содержащих $\leqslant$ 50% Mo, прибавляют 30%-ный р-р H_2O_2; сплавы, содержащие $\geqslant$ 50% Mo, обрабатывают конц. HNO_3 (большой избыток HNO_3 вызывает образование Al_2O_3, затрудняющее растворение металлич. зерен; при продолжительном нагревании р-ра или без последующего разбавления выпадает окись молибдена). HNO_3 удаляют выпариванием с H_2SO_4. Р-р разбавляют и Mo осаждают при помощи H_2S по ранее описанному методу (Biltz H., Biltz W., Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig, 1942, S. 72). Осадок отфильтровывают, H_2S удаляют кипячением и фильтрат выпаривают до соответствующего объема. Al определяют в уксуснокислом р-ре в виде оксихинолината по методу Берга, высушивая осадок при 135±5° в течение 3 час. Сульфид Mo растворяют в HNO_3, свободной от Cl^-, и Mo осаждают в горячем р-ре $AgNO_3$; осадок промывают 0,5%-ным р-ром $AgNO_3$, а затем 5—10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH. Погрешность определения Al и Mo составляет 0,1—0,2%. Коэфф. пересчета оксихинолината алюминия на Al 0,0587, а для пересчета молибдата серебра на Mo 0,2560. Е. Я.

4170. **Определение молибдена в рудах и бедных продуктах обогащения. Геркен Е. Б., Полякова В. В.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 410—415

Описан спектральный метод определения Mo по линии 3132,59 А. Спектр возбуждают в дуге переменного тока. В качестве внутреннего стандарта взят W. В качестве буферного в-ва применен $Sr(NO_3)_2$ или Na_2CO_3. Пробу вводят в дугу на медной движущейся пластинке. В. С.

4171. **Спектральный анализ жаропрочных чугунов на вольфрам и титан. Грикит И. А.,** Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 1, 77—78

Анализ производился на спектрографе ИСП-22 в пределах конц-ий W 0,3—1,1% и Ti 0,1—0,3%. При определении W применена дуга переменного тока; время обжига 10 сек., экспозиции 40 сек.; сила тока 4 *а*, дуговой промежуток 2 *мм*; верхний электрод — уголь, заточенный на конус. Аналитич. линии: W 2405,256 и Fe 2389,971 А. ошибка одного измерения 2,6%. При определении Ti применен искровой разряд от генератора ИГ-2 по схеме Райского; емкость конденсатора 0,01 *мкф*, самоиндукция выключена; время обискривания 30 сек., экспозиции 30 сек.; сила тока 1,6 *а*, искровой промежуток 2 *мм*. Спектры фотографировались на диапозитивных пластинках чувствительностью 0,25. Аналитич. линии: Ti 3361,213 — Fe 3465,863 или Ti 3349,406 — Fe 3465,863 А. Средняя квадратичная ошибка 4,8 и 6,8%. Анализ проводился по методу фотометрич. интерполирования. Н. С.

4172. **Новый метод открытия уранил-иона, основанный на его окислительно-восстановительных свойствах. Лусена-Конде, Прат** (A new test for uranyl ions based on its redox properties. Lucena-Conde F., Prat L.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 799—802 (англ.; резюме нем., франц.)

Ион UO_2^{2+} восстанавливают до U (4+), который окисляют р-ром $FeCl_3$ (I) и образовавшееся Fe^{2+} обнаруживают 1,10-фенантролином (II). К 1 *мл* слабокислого анализируемого р-ра добавляют немного порошка Al или 0,5 *мл* амальгамы Zn и перемешивают. Затем помещают несколько капель р-ра на капельную пластинку, добавляют каплю 1%-ного I, каплю 5%-ного NH_4F (для маскировки Fe^{3+}), каплю насыщ. CH_3COONa и каплю насыщ. р-ра II. Появление красной окраски указывает на присутствие иона UO_2^{2+}. Р-ция довольно чувствительна (pD 4,7). При отношении 100 : 1 Ag, Tl, Cd, Sb, As, Bi, Ni, Mn Al, La, Ce, Er, Th, Zr, Zn, Pb, Hg, щел. и щел.-зем. металлы не мешают. Cu^{2+} и Co^{2+} при отношении 10 : 1 уменьшают чувствительность до pD 3. Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-} и Ti (4+) мешают. Для повышения специфичности р-ции, U (4+), образовавшийся при восстановлении амальгамой Zn, соосаждают с Th (4+) в виде фторида. Осадок ThF_4 (UF_4) центрифугируют, промывают водой с добавкой NH_4F и приливают 2 капли 1%-ного I, 2 капли 5%-ного NH_4F, 2 капли насыщ. CH_3COONa и 1 каплю насыщ. р-ра II. pD в этих условиях также равен 4,7. Однако в присутствии ионов MoO_4^{2-}, VO_3^-, Ti (4+), WO_4^{2-} в отношении 10 : 1, pD снижается до 3,0. Остальные вышеперечисленные ионы (в том числе Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) не мешают. Н. П.

4173. **Амперометрическое определение марганца и молибдена в ферромарганце и ферромолибдене. Дегтерев Н. М.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 917

Определение Mo. 2,5 *г* ферромолибдена растворяют в 20—25 *мл* HNO_3 (1 : 1), к р-ру прибавляют 40 *мл* HCl (1 : 1) и упаривают до начала обильного выпадения солей; после охлаждения приливают 10—15 *мл* HCl (1 : 1), 150—200 *мл* воды и р-р фильтруют через вату в мерную колбу емк. 500 *мл*. Избыток к-ты осторожно нейтрализуют в мерной колбе 30%-ным р-ром NaOH до образования $Fe(OH)_3$, затем приливают 100 *мл* того же р-ра щелочи, охлаждают и доводят объем до метки водой. После отстаивания выпавшего $Fe(OH)_3$ (10—15мин.) 50—60*мл* полученного р ра молибдата натрия фильтруют через вату, отбирают пипеткой 20 *мл*, приливают 10—15 *мл* HCl (1 : 1), добавляют 4—5 *г* NH_4Cl и доливают воду до 70—80 *мл* Р-р титруют 0,05 н. $K_4Fe(CN)_6$ при потенциале 0,8 *в*. Определение Mn. 1 *г* ферромарганца растворяют при нагревании в 30 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют несколько капель конц. HNO_3 и отфильтровывают р-р через вату в мерную колбу емк. 500 *мл*. Бо́льшую часть к-ты осторожно нейтрализуют 20%-ным р-ром KOH до слабокислой р-ции, а затем прибавляют $BaCO_3$ до полного осаждения $Fe(OH)_3$, доливают р-р водой до метки и после 5—10 мин. отстаивания 50—100 *мл* р-ра фильтруют через бумажный фильтр. 15 *мл* фильтрата разбавляют водой до 75 *мл* и титруют 0,05 н. $K_4Fe(CN)_6$ при 1,6 *в*. Титр $K_4Fe(CN)_6$ устанавливают по стандартному образцу ферромолибдена или ферромарганца. В. С.

4174. **Количественное спектральное определение марганца в почвах. Назарова Л. В., Розенберг А. Я.,** Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, **14**, 53—55

Определение Mn в пределах конц-ий 0,042—0,104% производилось по линиям Mn 2949,2— Ni 2943,9 А на спектрографе ИСП-22 при помощи дугового разряда

переменного тока. Внутренний стандарт в виде спирт. р-ра соли Ni вводился каплями в предварительно пропитанный коллодием угольный электрод с диаметром отверстия 2 *мм*, глубиной 6 *мм* и внешним диам. 3,5 *мм*. Проба почвы занимала 4/5 объема отверстия, сверху насыпался угольный порошок, масса цементировалась купфероном. Применены диапозитивные пластинки, экспозиция 3 мин., дуговой промежуток 4 *мм*, сила тока 9 *а*, щель 0,025 *мм*, промежуточная диафрагма 3,6 *мм*. Градуировочный график строился в координатах $\Delta S - \lg C$. Кроме Ni, внутренним стандартом может служить фон. Вероятная ошибка анализа ± 5%. Г. К.

4175. Определение малых количеств никеля. Сообщение I. Эльшлегер (Bestimmung kleinster Nickelgehalte. I. Mitteilung. Oelschläger W.), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 5, 339—345 (нем.)

При определении Ni(2+) в среде HCl окисляют до Ni (4+) при помощи $(NH_4)_2S_2O_8$ (**I**). В присутствии Mn добавляют $NH_2OH \cdot HCl$ (**II**). В делительную воронку (ДВ) вносят измеренное кол-во анализируемого р-ра, добавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра цитрата натрия, 2 *мл* 10%-ного р-ра **II**, 2 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима (**III**), 1—2 капли 0,1%-ного р-ра фенолфталеина, добавляют избыток (3 капли) конц. NH_4OH, разбавляют до ~ 60 *мл*, добавляют 20 *мл* $CHCl_3$, перемешивают и сливают органич. слой во вторую ДВ и промывают 2 порциями (по 10 *мл*) разб. NH_4OH (1 : 50). К органич. слою добавляют 15 *мл* 0,5 н. HCl, смесь переносят в колбу, ДВ смывают 2 порциями (по 1 *мл*) воды и добавляют 2 *мл* 2,5%-ного р-ра **III** в 1 н. NaOH, 1 *мл* 10 н. NaOH, 0,3 *мл* 10%-ного р-ра **I**. После перемешивания р-р разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют в 5-*см* кювете при 460 *мμ*. Для построения калибровочной кривой употребляют стандартный р-р: 0,4050 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 1000 *мл*; 10 *мл* этого р-ра разбавляют до 1000 *мл*. 1 *мл* полученного р-ра содержит 1 γ Ni^{2+}. Описанный метод проверен на синтетич. р-ре минеральных составляющих сена. Н. М.

4176. Полярографическое определение никеля на фоне хлористого кальция. Привалова К. П., Аврутова Х. З., Хлопин Н. Я., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 670—671

Полярографирование проводят на фоне 30%-ного р-ра $CaCl_2$ и устанавливают наличие и конц-ию присутствующих катионов. Затем добавляют р-р KSCN или пиридина и повторно полярографируют на полярографе М-8 Одесского филиала Гиредмет, употребляя зеркальный гальванометр Ленинградского ин-та физ. приборостроения с характеристикой: 1 *мм* соответствует $1{,}423 \cdot 10^{-3}$ *μа*; геометрич. характеристика капилляра на фоне 0,1 н. KCl при —1,0 *в*; $m^{2/3} \tau^{1/6} = 2{,}747$ при 23°. Наилучшие результаты при определении Ni получены при добавлении 0,05 *мл* 1 *M* KSCN или 0,05 *мл* 0,5 *M* пиридина на 1 *мл* 30%-ного $CaCl_2$. Cd мешает определению Ni при добавлении KSCN, так как волны Cd и Ni сливаются. При добавлении до 2 молей пиридина Cd (волну которого пиридин почти полностью подавляет и тем значительнее, чем выше конц-ия Cd) не мешает. Пиридин снижает высоту волны Ni, но при конц-ии 25—75 γ/*мл* Ni сохраняется линейная зависимость между конц-ией Ni и высотой полярографич. волны, если полярографируют немедленно после введения пиридина. Задержка приводит к понижению высоты полярографич. волны Ni. При этом $E_{1/2}$ сдвигается до —0,82 или —0,84 *в* (насыщ. к. э.). А. С.

4177. Титрование кобальта феррицианидом с применением этилендиамина. Дил, Батлер (Ferricyanide titration of cobalt using ethylenediamine. Diehl Harvey, Butler John P.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 777—781 (англ.)

Метод потенциометрич. титрования Co^{2+} феррицианидом (**I**) (Dickens P., Maassen G., Arch. Eisenhüttenwesen, 1935, **9**, 487; Tomicek O., Freiberger F., J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 801) модифицирован путем замены аммиака этилендиамином (**II**). Восстановительный потенциал комплекса Co^{2+}-**II** на 0,5 *в* больше потенциала соответствующего аммиачного комплекса. Титруемый р-р освобождают от O_2. Fe^{3+} маскируют лимонной (**III**), винной или сульфосалициловой (**IV**) к-тами. В присутствии **IV** из одной навески определяют Co и Mn (Co : Mn ⩽ 1 : 40). 4—5-кратный избыток Fe по отношению к Mn допустим. В присутствии **III** или **IV** Ni и Cu не мешают. Влияние Cr(6+) устраняется восстановлением его до Cr^{3+} перекисью водорода. В присутствии хромата, вольфрамата, молибдата и ванадата (по отдельности или попарно) применяют метод обратного титрования. При наличии трехкомпонентной системы кислотность р-ра перед прибавлением **III** должна соответствовать pH 2—2,5. Влияние Ag устраняют прибавлением **II** после **I**. Описанный метод применен к Be-Co-бронзам, содержащим Ag, нержавеющим и Cr-Mo-V-сталям и стеллиту. Навески этих материалов, содержащие 5—30 *мг* Co, растворяют в смеси ~ 5 *мл* HNO_3 + 5 *мл* $HClO_4$ (бронза) или 5 *мл* HNO_3 + + 5 *мл* HCl (стали) и р-р упаривают до паров $HClO_4$. Р-р разбавляют до 30 *мл*. В присутствии Ag (бронза) р-р кипятят, пропускают в течение 10 мин. N_2, прибавляют по каплям конц. р-р NaOH до помутнения, 5 *г* лимоннокислого Na, избыток стандартного 0,01 н. р-ра **I**, 2 *г* **II** и титруют стандартным р-ром Co^{2+}. В случае нержавеющей стали прибавляют 4 *мл* 15%-ной H_2O_2, р-р кипятят, прибавляют 3 *г* **IV**, пропускают N_2, прибавляют 5 *мл* **II** и титруют 0,01 н. р-ром **I**. Л. Х.

4178. Титрование кобальта в этилендиаминовых растворах. Батлер (Titrations involving cobalt in ethylenediamine solution. Butler John Parkman. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 388-389 (англ.)

Метод потенциометрич. определения Co основан на использовании $K_3[Fe(CN_6)]$ (**I**) в качестве титрующего реактива и этилендиамина (**II**) для связывания Co. В отличие от соответствующего аммиаката, комплекс Co с **II** является значительно более сильным восстановителем. Поэтому скачок потенциала в эквивалентной точке более резкий при титровании этилендиаминовых р-ров Co^{2+}. Титруемый р-р помимо **II** должен содержать его соль; тогда потенциал быстро достигает постоянного значения. Для определения Co анализируемый образец растворяют в HNO_3 и HCl, выпаривают р-р с $HClO_4$ до появления дыма и удаления HNO_3, охлаждают, разбавляют и кипятят остаток несколько минут. Cr восстанавливают H_2O_2, удаляют ее избыток кипячением и к охлажденному р-ру добавляют цитрат (**III**) или сульфосалицилат (**IV**). В отсутствие Mn образование осадков гидроокисей в щел. среде предотвращают добавлением **III**. С Mn **III** образует комплекс, титруемый **I** вместе с Co, и потому в присутствии Mn, вводят **IV**. В этом случае в одном и том же р-ре последовательно титруют Co и Mn, последний до 3-валентного состояния. После добавления **III** или **IV** через р-р пропускают N_2 в течение 15 мин., добавляют к нему **II** и титруют 0,01 н. р-ром **I**, используя Pt индикаторный электрод и каломельный электрод сравнения. Метод позволяет определять Co в нержавеющих сталях и кобальтовых бронзах, не содержащих Ag. В присутствии Ag добавляют избыток **I** и оттитровывают его обратно р-ром $CoSO_4$. В легированной стали, содержащей макроколичества Cr, V, Mo, W, Co и немного Mn и P, Co определяют добавлением избытка **I** и титрованием

р-ром $CoSO_4$ в присутствии III. Комплекс Co^{2+} с II можно использовать в качестве восстановителя некоторых неорганич. и органич. соединений. Однако, несмотря на низкое значение формального потенциала пары Co^{2+}/Co^{3+} в этилендиаминовом р-ре (около — —0,25 *в*), комплекс Co^{2+} с II не восстанавливает хромат-, молибдат-, ванадат-, станат-, уранат- и арсенат-анионы, а также катионы Cu^{2+} и Hg^{2+}. Н. П.

4179. Спектрографическое определение малых концентраций кобальта в солях никеля. Чута, Раушер (Spektrografické stanovení malých množství kobaltu v nikelnatých solích. Čůta František, Rauscher Karel), Chem. listy, 1954, **48**, № 11, 1616—1622 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 180—187 (нем.; резюме русс.)

Для определения 0,007—0,436% Co в солях никеля использованы три пары линий: Co 2580,3 — Ni 2551,0 A; Co 2580,3 — Ni 2557, 7 A; Co 2378,6— Ni 2379,7 A. Погрешность определения от ± 3 до 6%. Угольные электроды очищают экстракцией теплой разведенной H_2SO_4 (1 : 1) и 20%-ной HCl. 1*M* р-р соли Ni наносят на электроды в кол-ве по 0,006 *мл* (дважды или несколько раз) при помощи платиновой проволоки и высушивают. Определения проводились на спектрографе Хильгера в разряде конденсированной искры при постоянной емкости агрегата 0,005 *μф* и самоиндукции от 0 до 0,5 *Мгц*. Ширина щели спектрографа 0,025 *мм*; расстояние между электродами 2,85 *мм*, время экспозиции 2—4 мин. Чистые нитрат и сульфат никеля изготовлены из гидроокиси Ni, полученной из бромида гексаамминникеля, кристаллизованного из горячего NH_4OH (уд. в. 0,910). Чистые нитрат и сульфат кобальта изготовлены из гидроокиси, полученной гидролизом хлористого пентаамминкобальта, кристаллизованного из горячей HCl (уд. в. 1,17). При использовании пары Co 2378,6 — Ni 2379,7 A, определению мешает 0,4% Fe (ошибка до 12%); такое же кол-во Cu и Mn почти не влияет на результаты анализа. Н. Т.

4180. Пробирное определение палладия. Фрейзер, Бимиш (Fire assay for palladium. Fraser J. G., Beamish F. E.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1474—1477 (англ.)

Изучено поведение Pd на различных стадиях пробирного анализа. Произведено извлечение Pd свинцовым корольком при разных флюсах. Установлено, что ни один из флюсов не обеспечивает полного извлечения Pd. Для образцов, содержащих большое кол-во Pd, наиболее пригоден флюс с моноборатом. Такие металлы, как Fe, Cu, Ni, вызывают потери Pd. Потери особенно велики в присутствии Ni. В этих случаях рекомендуется пользоваться флюсами, содержащими большие кол-ва Pb. В противоположность другим платиновым металлам потери Pd при купелляции незначительны. В. Ш.

4181. Разделение смесей трития и водорода с помощью насосов Гертца. Данн, Мозли, Поттер (Separation of mixtures of tritium and hydrogen using Hertz pumps. Dunn Frank J., Mosley John R., Potter Robert M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 63—64 (англ.)

Описан метод получения 99,9%-ного трития из его смесей с водородом, при более высоких давлениях, чем было описано ранее. Разделение производили с помощью 12 диффузионных насосов (Sherr R. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 251), соединенных последовательно. Начальный и конечный насос соединены со стеклянными баллонами (емк. 400—1000 *мл*). Для питания системы газ получали из свежеприготовленного тритида урана. Подачу газа из печей с гидридом урана осуществляли автоматически действующими насосами Теплера. Условия опыта: продолжительность 2,5—3 часа, давл. (в середине линии) 20—25 *мм*, электрообогрев насоса 300 *вт*, производительность 25 *мл* обогащенного трития. Применяли также непрерывно действующую систему из 16 насосов, в которой стеклянный баллон у конечного насоса заменяли керамич. ответвлением, позволявшим подавать ток газа на анализ или в урановую печь. В керамич. соединениях с помощью насосов Теплера поддерживали остаточное давл. в 20—25 μ. Анализ производили 2 способами: измерением теплопроводности и масс-спектрометром. Калибровку приборов производили по искусств. смесям при давл. ~ 140 *мм*. Воспроизводимость результатов ± 0,02%. В статич. системе из 12 насосов можно получить 50 *мл* трития в сутки; в непрерывно действующей системе из 16 насосов получено 150 *мл* в сутки; рабочее давл. (8—9 *мм*) вдвое меньше, чем в статич. системе. О. П.

4182. Изучение методов анализа борной кислоты. I. Визуальное и потенциометрическое титрование борной кислоты. Шарра, Запотоцкий (A study of methods of analysis for boric acid. I. Visual and potentiometric titration of boric acid. Sciarra John J., Zapotocky Joseph A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 6, 370—372 (англ.)

H_3BO_3 (I) визуально титровали в присутствии жидких заменителей глицерина (II) [инвертный сахар (III), пропиленгликоль (IV), этиленгликоль (V), жидкая глюкоза, полиоксиэтилен сорбитан монолауринат, полиоксиэтилен сорбитан моноолеат], смешиваемых с водой, и твердых заменителей [маннит (VI), фруктоза (VII), декстроза (VIII), мальтоза, лактоза, крахмал и декстрин], растворяемых в $^1/_2$ объема воды, предназначенной для титрования, и смешиваемых с I, растворенной в другой $^1/_2$ объема воды. Заменители предварительно нейтрализовали по фенолфталеину. Установлено, что III, IV, VI и VII вполне удовлетворительно заменяют II при визуальном титровании I. VI и IV дают резкую конечную точку. V также удовлетворительно заменяет II, но должен применяться в большом кол-ве. Другие перечисленные в-ва непригодны. При потенциометрич. титровании 40 *г* I растворяют в 1 *л* воды. К аликвотной части 50 *мл* прибавляют углеводы или производные полиоксиэтилена, растворенные в 50 *мл* воды с pH 7 (установленным 1,075 н. NaOH) и титруют потенциометрически 1,075 н. NaOH в приборе Фишера, снабженном стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами, установленном по буферному р-ру с pH 7. Установлено, что I определяют потенциометрически, применяя II, IV, VI, VII, VIII или III. Лучшие результаты получены с III, IV, VI и VII. Этиловый и изопропиловый спирты, полиэтиленгликоль, производные полиоксиэтилена, мальтоза и лактоза, а также крахмал и декстрин непригодны. Э. Н.

4183. Количественное определение борофтористоводородной кислоты в присутствии свободной борной кислоты с помощью цетилтриметиламмонийхлорида. Шак, Вагнер (Die quantitative Bestimmung von Borfluorwasserstoffsäure neben freier Borsäure mit Hilfe von Cetyl-trimethyl-ammonium-chlorid. Schaack Heinz-Jürgen, Wagner Walter), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 5, 326—338 (нем.)

Осаждают HBF_4 (I) избытком 0,1 н. р-ра цетилтриметиламмонийхлорида (II) и определяют непрореагировавший осадитель. Образующийся осадок состава $C_{19}H_{42}NBF_4$ (III) не может служить весовой формой для определения I: высушивание III при 105° ведет к его спеканию и частичному разложению. Осадок III в 10 раз менее растворим, чем продукт взаимодействия I с нитроном. При осаждении III из сильнокислых р-ров получаются заниженные результаты. Для получения воспроизводимых и достаточно точных результатов, после добавления осадителя к анализируемо-

му р-ру, pH смеси доводят до 7 прибавлением 0,1 н. NaOH. Для получения хорошо фильтрующегося осадка смесь осторожно нагревают до 50—60° до его полного растворения, а затем охлаждают, отфильтровывают выделившийся **III** и из подкисленного H_2SO_4 фильтрата выделяют непрореагировавший **II** добавлением избытка 0,1 н. $K_4[Fe(CN)_6]$ (Hintermaier A, Fette und Seifen, 1950, **52**, 692). Выделившийся осадок $(C_{19}H_{42}N)_2H_2[Fe(CN)_6]$ отфильтровывают и в фильтрате определяют непрореагировавший $K_4[Fe(CN)_6]$ титрованием 0,1 н. $KMnO_4$. Из большого числа изученных катионов только Hg^{2+}, Ce^{4+} и Sn^{2+} при конц-ии 10—25 *г/л* дают осадки с **II**. Кроме того, в водн. р-рах дают осадки с **II** метаванадат, молибдат вольфрамат, силикат, метафосфат, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^-, $S_2O_8^{2-}$, ClO_3^-, ClO_4^-, J^-, JO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. В присутствии анионов NO_3^- и Br^- образуются прозрачные студни. Метод пригоден для определения **I** в гальванич. ваннах. Промежуточные продукты р-ции взаимодействия H_3BO_3 с HF, напр., $HBF_3(OH)$, $HBF_2(OH)_2$ или $HBF(OH)_3$ р-ром **II** не осаждаются. Н. П.

4184. Определение кремния во фтористых солях спектральным методом. **Кошелева М. М., Чернецова В. И.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 460—461

Проба (0,1 *г*) прессуется в таблетки в смеси с 0,9 *г* порошка Cu. Спектр возбуждается в конденсированной искре от генератора ИГ-2 по сложной схеме при самоиндукции 0,01 *мгн*, емк. 0,01 *μф* и одном разряде за полупериод. Искровой промежуток 2,5 *мм*, вспомогательный 3 *мм*. Ширина щели спектрографа ИСП-22 0,02 *мм*, время обжига 40 сек, экспозиции 50 сек. Верхний электрод из угля. Спектры фотографируются на диапозитивных пластинках, градуировочный график вычерчивается в координатах ΔS — $\lg C$ по паре линий Si 2516, 123 — Cu 2492,146 А. Эталоны приготовлены синтетически из предварительно анализированных солей с диапазоном конц-ий SiO_2 6—30%. Г. К.

4185. Количественное выделение и определение двуокиси кремния с применением ионообменной колонки. **Браун, Хейс** (The quantitative collection and recovery of silica using an ion-exchange column. Brown E. G., Hayes T. J.), Mikrochim. acta, 1954, № 5, 522—531 (англ.; резюме нем., франц.)

Смолу амберлит-400 (**I**), в OH-форме, очищают от SiO_2 (**II**): к 30 *г* **I** прибавляют 2 н. H_2SO_4 до перехода окраски **I** в желтую, добавляют 100 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и 0,5 *г* Na_2MoO_4, смесь нагревают до 80° и выдерживают при этой т-ре 15 мин., декантируют, промывают **I** водой, отсасывают в тигле Гуча. Перед анализом **I** обрабатывают 10%-ным NaOH, промывают и сушат на воздухе. 15 *г* **I** вводят в полиэтиленовую трубку (длина 20 *см*), закрытую снизу резиновой пробкой, пропитанной парафином; узкая полиэтиленовая трубка, S-образной формы, проходит через пробку, верхний конец ее расположен на 2 *см* выше уровня **I**; над пробкой расположена тонкая Pt-сетка. Сверху пропускают 40 *мл* 10%-ного NaOH (3 *мл/мин*), промывают водой до тех пор, пока на нейтрализацию 100 *мл* вытекающей жидкости не будет израсходовано 0,2 *мл* 0,1 н. HCl (по бромтимоловому синему). Аликвотную порцию испытуемого р-ра, содержащую 40—200 γ **II** с pH 8—10, пропускают через колонку (2 *мл/мин*), промывают колонку 2 порциями воды по 25 *мл* (5 *мл/мин*), вводят в колонку 25 *мл* 2,5 н. NaOH, щел. р-р спускают со скоростью 2 *мл/мин* в полиэтиленовый стакан емк. 80 *мл*, покрытый часовым стеклом с отверстием в центре, промывают колонку 50 *мл* воды, прибавляют в стакан 6,5 *мл* 10 н. H_2SO_4, охлаждают и разбавляют жидкость до 100 *мл*. 6 *мл* р-ра переводят в пробирку и определяют **II** по ранее описанному методу (Milton R. F., J. Appl. Chem., 1951, **1**, suppl. issue № 2, 126; Analyst, 1951, **76**, 431). При контрольном опыте: 25 *мл* 2,5 н. NaOH наливают в полиэтиленовый стакан, р-р разбавляют до 70 *мл*, прибавляют 6,5 *мл* 10 н. H_2SO_4 и определяют **II**. Метод применен для анализа р-ра альгината Na и пригоден для анализа р-ров метасиликатов и фторосиликатов. Н. С.

4186. Количественный газовый анализ при помощи масс-спектрометра. III. Разделение окиси углерода и азота. **Хаягава** (質量分析計による定量ガス分析の研究. 第 3 報. 一酸化灰素と室素との分離定量. 早川晃雄), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 9, 752—754 (япон.)

Произведен масс-спектрометрич. анализ смеси CO с N_2 с окислением и без окисления CO до CO_2 при помощи нагретой CuO. При описанном методе устраняется погрешность, обусловленная перекрытием массовых спектров. Сообщение II см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1951, **54**, 311—313.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 6, 3197 K. Yamasaky.

4187. Определение углерода в металлах. Улучшенный кондуктометрический метод.— (Determination of carbon in metals Improved conductimetric method.—), Brit. Steelmaker, 1955, **21**, № 1, 30 (англ.)

Навеску в-ва 0,5—1 *г* сжигают в трубке из муллита при 1100—1300°. Газы проходят через гранулированную MnO_2 и поступают в кондуктометрич. ячейку перспекс с р-ром NaOH (45 *мл*), где для более полного поглощения CO_2 проходят по спирали длиной 140 *см*. Электропроводность измеряют мостиком Уитстона при 50 *гц* с вибрационным гальванометром в качестве нуль-инструмента. При сожжении сплавов рекомендуют добавление металлич. Pв и Sn. Метод применен к стандартным сталям и чугуну; результаты совпадали с полученным весовым методом. Н. С.

4188. Заметка об окислении гидразина щелочным феррицианидом. **Дешмукх, Бай** (A note on the oxidation of hydrazine by alkaline ferricyanide. Deshmukh G. S., Bai Susheela B.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 8, 641—642 (англ.)

Изучена возможность колич. окисления гидразина щел. феррицианидом с использованием в качестве первичного стандарта As_2O_3. К р-ру $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ добавляли избыток $K_3[Fe(CN)_6]$, затем 10 *мл* 5%-ного NaOH. По окончании р-ции окисления щелочь нейтрализовали 2 н. HCl; р-р подкисляли 2 *мл* 2 н. HCl и добавляли 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ, р-р 2 *г* $ZnSO_4$ в 20 *мл* воды и боратный буферный р-р. Выделившийся J_2 оттитровывали стандартным р-ром As_2O_3 при pH 4—9. 1 *мл* 0,1 н. As_2O_3 эквивалентен 0,003249 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Преимущество метода состоит в удобстве определения конечной точки. В. П.

4189. Спектральное определение фосфора и углерода в сталях по методу «профиляжа». **Брекпот, Хаинский** (Détermination spectrale du phosphore et du carbone dans les aciers par la méthode de profilage. Breckpot R., Hainski Z.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 646—656 (франц.; резюме англ., нем.)

Для анализов в далекой УФ-области применен спектрограф с кварцевой призмой Корню (основание 58 *мм*), с дисперсией 3,8 А на 1 *мм* в области 2136 А. Входная щель смонтирована на каретке, совершающей движение перпендикулярно оптич. оси прибора. В результате движения всего изображения спектра вдоль фокальной плоскости излучение спектральных линий попадает через широкие выходные щели на фотоэлементы. При этом отпадает необходимость в весьма сложной установке щелей для их совмещения с максимумами

линий. Фототоки усиливаются при помощи фотоумножителя и регистрируются. Установка снабжена дугой постоянного тока, низковольтной искрой и конденсированной искрой. P и C определяют в дуговом разряде постоянного тока по линиям: P 2136,19 A, C — 2296,86 A. Средняя ошибка определения P ± 0,0038% абс., C ± 0,021%. Большая дисперсия прибора позволяет делать анализы даже в том случае, когда мешающие линии отстоят от аналитич. на 0,2—0,3 A. Т. Г.

4190. К анализу промышленных триполифосфатов. Определение ортофосфата в присутствии P^{32} методом хроматографии на бумаге. Готье (Contribution à l'analyse des tripolyphosphates industriels. Dosage de l'orthophosphate par chromatographie sur papier en présence de P^{32}. Gauthier P.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 981—983 (франц.)

Метод колич. определения ортофосфата (I) в технич. триполифосфатах (II), содержащих 1—2% Na_2HPO_4, основан на его хроматографич. отделении и последующем колориметрировании молибденовой сини в элюате. Процентное содержание I в элюате от его первоначального кол-ва в анализируемой пробе рассчитывают по результатам измерения активности P^{32}. Несколько капель анализируемого р-ра II, меченного $H_3P^{32}O_4$, с общим объемом 0,5 *мл*, наносят на расстоянии 3 *см* от нижнего края на полоску бумаги ватман № 30 размером 50×35 *см*. После высушивания нижний конец полоски помещают в подвижный р-ритель и хроматографируют смесь I+II 15—16 час. Подвижный р-ритель представляет собой смесь 150 *мл* диоксана + 50 *мл* изопропанола + 100 *мл* воды + 0,5 *г* H_3BO_3 + NaOH (до pH 7,2—7,3). В этих условиях значения R_F I, II и пирофосфата (III) соответственно равны 0,4; 0,02 и 0,06. После высушивания хроматограммы вырезают продольную полоску, с помощью счетчика определяют распределение активности и находят участок ее наибольшего скопления. Последний вырезают и используют для элюирования (Э) I. К Э приступают после проявления нижней части хроматограммы смесью 5 *мл* 60%-ной $HClO_4$ + 10 *мл* 1 н. HCl+1 *г* молибдата аммония + 85 *мл* воды. Проявитель выпаривают, помещают хроматограмму в атмосферу H_2S и наблюдают II+III в виде синего пятна на коричневом фоне. В случае нормального строения хроматограммы, I элюируют из вырезанного участка в 50 *мл* воды, применяя для Э экстрактор непрерывного действия. Элюат упаривают до 10 *мл* и добавляют к нему 20 *мл* реактива, который готовят смещением 25 *мл* 2,5%-ного р-ра $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 10 н. H_2SO_4, 10 *мл* 0,15%-ного р-ра сульфата гидразина и 65 *мл* воды. Пробу разбавляют до 50 *мл* и выдерживают 10 мин. на кипящей водяной бане. Сравнивают активность и светопоглощение (при 830 *мμ*) пробы и стандарта. Точность определения I ~ 4%. Н. П.

4191. К анализу моющих средств и средств для очистки. X. Поведение поверхностноактивных амфолитов по отношению к фосфатам. Ней (Beitrag zur Analyse der Wasch- und Reinigungsmittel. X: Das Verhalten ampholytaktiver oberflächenwirksamer Synthetika gegenüber Phosphaten. Neu Richard), Fette und Seifen, 1953, 55, № 1, 17—19 (нем.)

Исследована р-ция взаимодействия 10%-ного водн. р-ра лактата $(C_8H_{17}NHCH_2CH_2)_2NCH_2CO_2H$ + $RNHCH_2CH_2NHCH_2CO_2H \cdot HCl$ (где R — алкил) с метафосфатами (на 1 *мл* р-ра требуется 20 *мг* метафосфата) в присутствии CH_3COOH, $Na_4P_2O_7$, Na_3PO_4 и $Na_5P_3O_{10}$ не мешают. Сообщение IX см. Fette und Seifen, 1952, 54. 682. Л. С.

4192. К анализу моющих средств и средств для очистки. XI. Взаимодействие некоторых алкилированных ди-(аминоэтил)-аминоуксусных кислот с полифосфатами различной степени конденсации. Ней, Хагедорн [Beitrag zur Analyse der Wasch- und Reinigungsmittel. XI: Das Verhalten einiger verschieden alkylierter Di-(aminoäthyl)-aminoessigsäuren gegenüber Polyphosphaten verschiedener Kondensationsgrade. Neu R., Hagedorn P.], Fette und Seifen, 1954, 56, № 5, 298—302 (нем; резюме англ., франц., исп.)

Для изучения возможности применения поверхностноактивных алкилированных ди-(аминоэтил)-аминокислот для анализа фосфорных к-т различной степени конденсации исследованы р-ции взаимодействия синтетич. хлоргидрата октил-ди-(аминоэтил)-глицина (I), хлоргидрата ди-октил-ди-(аминоэтил)-глицина (II) и хлоргидрата лаурил-ди-(аминоэтил)-глицина (III) с 1—0,05%-ными р-рами полифосфатов натрия с различным содержанием P_2O_5: [$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$ с 57,88% P_2O_5, $Na_6P_4O_{13}$ с 60,40% P_2O_5, $Na_7P_5O_{16}$ с 62,07% P_2O_5, $Na_9P_7O_{22}$ с 64,06% P_2O_5, $Na_{12}P_{10}O_{31}$ с 65,61% P_2O_5, $Na_{22}P_{20}O_{61}$ с 67,55% P_2O_5, $(NaPO_3)_x$ с 69,60% P_2O_5]. Р-ции проводили при различном разбавлении (10 *мг* соли в 1—5—20 *мл* воды); объем реактива составлял 1 *мл*, кол-во CH_3COOH для подкисления 1 *мл*. Установлено, что I дает помутнение или осадок со всеми перечисленными полифосфатами во всех разведениях с подкислением и без подкисления, за исключением 1%-ного р-ра $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. II осаждает все полифосфаты во всех трех разведениях с подкислением и без подкисления. III без подкисления осаждает все полифосфаты во всех разведениях. В присутствии CH_3COOH в 1%-ном и 0,2%-ном р-рах не осаждаются $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_6P_4O_{13}$ и $Na_7P_5O_{16}$; в 0,05%-ном р-ре не осаждаются два первых, остальные осаждаются. Во всех условиях с каждым из реактивов степень помутнения и кол-во осадка возрастает с увеличением мол. веса фосфата. Для выяснения возможности обнаружения малых кол-в высокомолекулярных фосфатов в присутствии $Na_5P_3O_{10}$ к 10 *мг* последнего в виде 1%-ного р-ра прибавляли по 1 *мг* каждого из более высокомолекулярных полифосфатов, также в виде 1%-ного р-ра и к полученной смеси прибавляли 1 *мл* I, II и III с подкислением 1 *мл* 10%-ной CH_3COOH и без подкисления. Найдено, что I и II как в присутствии, так и в отсутствие CH_3COOH дают помутнение или осадок. III вызывает помутнение, степень которого возрастает с увеличением мол. веса фосфата. С помощью III можно обнаружить примесь 5% полифосфата, начиная с $Na_9P_7O_{22}$. I и III применимы для обнаружения примеси полифосфатов к пирофосфату — $Na_4P_2O_7$. Н. В.

4193. Обнаружение As методом восстановления в щелочной среде. Фукамаути, Обата (アルカリ性還元法による砒素検出の鋭敏度. 深間内久雄, 小幡幸子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 8, 881—882 (япон.; резюме англ.)

К одной или нескольким каплям анализируемого р-ра прибавляют 5 капель 30%-ного р-ра NaOH и немного Zn и нагревают. В присутствии As бумажная полоска, смоченная 5%-ным р-ром $AgNO_3$ и подвешенная над нагреваемой смесью, чернеет. Предельная чувствительность соответствует 0,1 γ As в 0,2 *мл* р-ра. NH_3 не мешает. Ц. Ч.-д.

4194. Определение кислорода в железе и стали методом вакуумной плавки. Енэдзаки (Determination of oxygen in iron and steel by the vacuum fusion method. Yonezaki Shigeru), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, 37, № 1, 89—95 (англ.)

Определение кислорода проводится в высоковакуумной печи, нагреваемой током высокой частоты.

Установка для анализа состоит из высокочастотной индукционной печи (35 *ква*), системы двух графитовых тиглей, кварцевой трубчатой печи, вакуумного масляного насоса, двух ртутных диффузионных насосов, манометра и аппарата Орса. Для приготовления образцов использовалась изложница из меди. Поверхностная окалина образца удаляется наждаком, и после промывки в бензине образцы взвешиваются и вставляются в спец. держатель. Система откачивается до давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. с одновременным нагреванием графитовых тиглей до 1900°. При достижении этого давления устанавливается рабочая т-ра 1650—1700°. Сначала анализируется контрольный стандартный образец, а затем исследуемый. В статье приводятся выводы относительно поведения кислорода в процессе сталеварения. Н. Б.

4195. **Определение озона при высоких разбавлениях электрометрическим и колориметрическим методами. Принг** (The estimation of ozone at high dilutions by electrometric and colorimetric methods. Pring J. N.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 7, 338—347 (англ.)

Разработан высокочувствительный метод определения O_3 при больших разбавлениях, основанный на измерении окислительного потенциала электрода Br_2 — HBr. При продувании воздуха с примесью O_3 через электролитич. ячейку, содержащую KBr, выделяется Br_2. При непрерывном пропускании воздуха с O_3 через ячейку в р-ре устанавливается равновесие между скоростями образования и испарения Br_2. Процесс измерения потенциала при достижении равновесия не требует полного поглощения O_3 реагентом и не зависит от объема пропущенного воздуха. На точность метода не оказывают заметного влияния окислы азота или другие окислители при конц-иях, встречающихся в атмосфере. Л. Ч.

4196. **Быстрое определение серной кислоты в присутствии уксусной кислоты кондуктометрическим методом нейтрализации. Зоммер** (Die rasche Bestimmung von Schwefelsäure neben Essigsäure mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse. Sommer E.), Chem. Technik, 1954, 6, № 2, 83, 101 (нем.)

Смесь H_2SO_4 и CH_3COOH (~0,1 н.) титруют р-ром $Ba(OH)_2$ в присутствии фенолфталеина и определяют электропроводность оттитрованного р-ра при 18° без отделения $BaSO_4$. Кол-во CH_3COOH находят либо графически — по кривой, полученной титрованием чистой CH_3COOH р-ром $Ba(OH)_2$ при той же т-ре и измерением электропроводности в течение титрования, либо по таблице, составленной по показателям электропроводности, соответствующим различным кол-вам $(CH_3COO)_2Ba$ (или CH_3COOH), выраженным в *мг-экв*. Кол-во H_2SO_4 в смеси к-т определяют по разности. При расчетах учитывают разбавление первоначального р-ра за счет титрования. Максим. погрешность ~ 0,5%. Приведены кривая и таблица зависимости электропроводности от конц-ии CH_3COOH. П. А.

4197. **Титрование сульфатов хлористым барием с применением адсорбционного индикатора. Гейер** (Sulfattitration mit Bariumchlorid und Adsorptionsindicator. Geyer R.), Z. analyt. Chem., 1955, 146, № 3, 174—181 (нем.)

Объемный метод определения сульфатов (I) основан на образовании золей $BaSO_4$ в слабокислых водно-спиртовых, водно-метаноловых или водно-ацетоновых р-рах и на обнаружении конечной точки титрования (КТ) по адсорбционному индикатору — ализаринсульфонату Na (II). При титровании уксуснокислых водно-метаноловых (1 : 1) р-ров I р-ром $BaCl_2$ в КТ окраска II изменяется от бледножелтой до светлорозовой. Наиболее четко КТ обнаруживается при титровании р-ров с pH 3,0—3,6. Увеличение кислотности неблагоприятно сказывается на результатах титрования. Нагревание титруемого р-ра выше 50° ведет к завышенным результатам анализа. На точности определения сказывается, кроме того, содержание II в титруемом р-ре и состав р-рителя. На 50 *мг* SO_4^{2-} в 50 *мл* р-ра вводят 0,20 *мл* 0,1%-ного р-ра I. В качестве р-рителей используют смеси воды с 40—70 об.% метанола, этанола или ацетона. Обычно титруют р-ры I в смесях равных объемов воды и метанола. 2—10 *мг* SO_4^{2-} определяют в 10 *мл* р-ра с добавкой 1 *мл* 25%-ной CH_3COOH (III) и 0,1 *мл* 0,1%-ного II. 10—50 *мг* SO_4^{2-} определяют в 50 *мл* р-ра с добавкой 2 *мл* 25%-ной III и 0,25 *мл* 0,1%-ного II. 50—250 *мг* SO_4^{2-} определяют в 250 *мл* р-ра с добавкой 10 *мл* 25%-ной III и 1 *мл* 0,1%-ного II. В первом случае титруют 0,05 н., в двух последующих — 0,1 н. р-ром $BaCl_2$. Титр $BaCl_2$ с наибольшей точностью определяют по результатам титрования ~ 150 *мг* $NiSO_4$ и $MnSO_4$ (погрешность 0,2%). Ошибка титрования сульфатов щел. металлов гораздо больше и достигает в случае K_2SO_4 6,6%. Метод наиболее пригоден для титрования чистых солей. Однако и в этом случае для каждой соли в отдельности определяют титр $BaCl_2$. Метод пригоден и для обратного титрования $BaCl_2$ сульфатами щел. металлов и NH_4^+. Ионы Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и других трехвалентных элементов, образующих с II окрашенные соединения, мешают титрованию. Нитраты и хлориды щел. металлов не мешают, если их содержание в 200 *мл* р-ра не превосходит 0,1 *г*. При бóльших содержаниях солей нужно повысить четкость перехода окраски в КТ введением 2,5 *мл* 0,1%-ного р-ра $Th(NO_3)_4$ на 250 *мл* титруемого р-ра. Определение I после щел.-окислительного сплавления природных или технич. сульфидов не всегда дает удовлетворительные результаты. Н. П.

4198. **Электролитический метод получения аналитических концентратов для определения примесей в меди. Бабко А. К., Марченко П. В., Назарчук Т. Н.**, Завод. лаборатория, 1955, 21, № 6, 662—664

Для получения аналитич. концентратов при анализе меди высокой чистоты применен метод анодного растворения с выделением Cu на Hg-катоде. Разработан метод определения примесей Bi, Sn и Pb с применением Hg-катода для выделения растворяющейся на аноде Cu. При определении Fe и Ni в меди предложено применять Pt-катод. А. И.

4199. **Аналитические методы в металлургии алюминия. Урех** (Analytische Methoden in der Metallurgie des Aluminiums. Urech P.), Aluminium Suisse, 1955, 5, № 4, 139—141 (нем., франц.)

Популярное изложение принципов важнейших физ.-хим. методов определения примесей в алюминии и его сплавах. Н. П.

4200. **Определение некоторых примесей в свинце и свинцово-оловянных сплавах. Делассю** (Étude sur le dosage de quelques impuretés contenues dans le plomb et les alliages plomb-étain. Delassus G.), Chim. analyt., 1955, 37, № 7, 241—242 (франц.)

Примеси Cu, Cd и Zn в свинце и Pb-Sn-сплавах определяют полярографически после их отделения от Pb и Sn. 0,5—0,8 *г* анализируемого в-ва обрабатывают 10 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в HBr, по окончании р-ции осторожно кипятят и выдерживают 2 мин. при умеренной т-ре. К полученному р-ру добавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят до белых паров, охлаждают, добавляют 25 *мл* воды и снова доводят до кипения. После охлаждения отфильтровывают осадок $PbSO_4$, промывают его подкисленной водой, подщелачивают фильтрат р-ром NaOH (уд в. 1,38) и добавляют 25 *мл* 50%-ного р-ра Na_2S. Р-р быстро нагревают, отстаи-

вают выделившийся осадок сульфидов Cu, Cd и Zn, отфильтровывают его и промывают подщелоченной водой. Осадок сульфидов обрабатывают на фильтре малым кол-вом HNO_3 (уд. в. 1,38), фильтруют р-р, промывают фильтр и из полученного азотнокислого р-ра удаляют кипячением нитрозные пары. Р-р охлаждают, нейтрализуют р-ром NaOH до pH 7, добавляют 25 *мл* 12 н. NH_4OH, 10 *г* NH_4Cl, 2 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, 1 *мл* свежеприготовленного 2%-ного р-ра тилозы и разбавляют до 150 *мл*. $E_{1/2}$ (в *в*): для Cu — 0,24 и —0,50; Cd—0,81; Zn —1,43. 10 *мл* р-ра полярографируют и определяют содержание примесей сравнением со стандартными р-рами Cu, Cd и Zn. Описанным методом определяют $< 0,001\%$ перечисленных элементов с относительной погрешностью $\sim 1\%$. Н. П.

4201. **Определение следов элементов в магнии и его сплавах спектрографическим путем. Прайс** (The determination of trace elements in magnesium and its alloys by spectrographic procedures. Price W. J.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 2, 118—127 (англ.)

Описаны условия определения большого числа примесей в магнии. Если пробы не содержат редкоземельных элементов и Th, то можно пользоваться спектрографом средней дисперсии; для работы со сложными спектрами необходим автоколлимационный прибор (напр., E 482 или E 742). Определяются: Be по линиям Be 3130,4— Mg 3074,0 от 0,001%, Ca по линиям Ca 3933,7 — Mg 3329,9 от 0,002% и Ba по линиям Ba 4554,0 — Mg 4703,0 A от 0,0002%. Спектр возбуждается конденсированной искрой при следующих условиях: напряжение 15 *кв*, емкость 0,005 *μф*, индуктивность 0,05 *μгн*, межэлектродный промежуток 4 *мм*. Бор по линиям B 2497,7 — Mg 2660,8 или Mg 2776,7 от 0,001%, барий по линиям Ba 4554,0 — Mg 4703,0 от 0,01%; бериллий по линиям Be 3130,4 — Mg 3074,0 от 0,0003% и литий по линиям Li 6707,8 — Mg 5528,5 от 0,002% определяются в конденсированной искре при 8 *кв*, 0,005 *μф*, 0,35 *μгн*, межэлектродный промежуток 2 *мм*. Бор, барий, бериллий и литий определяются из р-ров методом пористого электрода (Feldman C., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1041). Для определения малых содержаний бария индуктивность уменьшается до 0,005 *μгн*. На линию бария 4554,0 накладывается кант циановой полосы 4553,1, поэтому для определения малых содержаний бария искру заключают в стеклянную трубку диам. $\sim$ 25 *мм* и высотой 60 *мм*, через которую пропускают ток кислорода; против межэлектродного промежутка трубка имеет открытое окно. В токе кислорода интенсивность циановых полос сильно уменьшается. Свыше 20 примесей при концентрации от 0,00005 до 0,02% определяются при возбуждении спектра низковольтной искрой. Применяется генератор Британского ин-та цветных металлов (Walsh A., Metal Ind. 1946, **68**, 235—245, 263—265, 293—294). Параметры разрядного контура: емкость 200 *μф*, индуктивность 0,50 *μгн*, сопротивление 7 *ом*, межэлектродный промежуток 4 *мм*. Рекомендованы известные аналитич. линии, которые сравниваются с линиями Mg 3074,0; 3329,9; 2736,5 A. Для более редких примесей выбраны следующие аналитич. линии: Ce 3201,7 — Mg 3074,0; La 3949,1 — Mg 4057,6; Zr 3392,0 — Mg 3329,9. Употреблялись парные электроды диам. 6 *мм*, концы которых стачивались до диам. 4 *мм*, и массивные образцы с плоской площадкой и вторым угольным электродом. В последнем случае образец служил катодом. За немногими исключениями (Ni, Pb, Si, Zn), чувствительность определений выше при парных электродах. При вычислении интенсивностей спектральных линий во всех случаях учитывается фон спектра. Н. С.

4202. **Анализ медных и свинцовых изделий, найденных среди обломков кораблекрушения возле рифа Гран Конглюе. Вейлль** (Analyse de pièces métalliques en cuivre et en plomb provenant de l'épave romaine, dite du Grand-Congloué. Weill Adrienne R.), Rev. métallurgie, 1954, **51**, № 7, 459—466 (франц.)

На основании литературных данных, спектральных и рентгенографич. исследований пластинок и кусков гвоздей, обнаруженных в обломках после кораблекрушения, относящихся к III в. до н. э., обсуждены перспективы определения первоначального состава этих изделий, даты и места их происхождения. Н. С.

4203. **Ускоренный химический анализ боксита. Иллиминская В. Т.**, Абразивы, 1955, № 12, 24—30

Бокситы разлагают спеканием их в течение 30 мин. при 1000° с Na_2CO_3 (1 : 1). SiO_2 выделяют конц. HCl с добавкой 0,1 *г* мелконарезанной желатины. Продолжительность определения 3—3,5 часа. Погрешность $\leqslant 0,2\%$. Расхождение с классич. методом от $\pm 0,0\%$ до $\leqslant -0,21\%$. В отсутствие высокотемпературных печей бокситы сплавляют с тройной смесью и выделяют SiO_2 90%-ной HCl с добавкой 0,25 *г* желатины. Расхождение с классич. методом от $+ 0,14$ до $- 0,19\%$. Al_2O_3 определяют: 1) по методу Чиркова, основанному на электрометрич. некомпенсационном титровании Al^{3+} р-ром NaF в забуференной (CH_3COONa — HCl) среде при pH 3,5—4,5 в присутствии избытка NaCl. Продолжительность определения $\sim 2,5$ часа, погрешность $\pm 0,45\%$; 2) по ускоренному оксихинолиновому методу прямого определения Al_2O_3, основанному на сплавлении боксита в Ag-или Fe-тигле с расплавленным NaOH в течение 10—15 мин. при 600—650°. Плав охлаждают, выщелачивают водой; к р-ру прибавляют немного 3%-ной H_2O_2, осадок отфильтровывают, в фильтрате определяют Al_2O_3 по методу МТ 70-11. Продолжительность определения 3—3,5 часа. Отклонения от метода ГОСТ до 55%. Fe_2O_3 определяют иодометрически в аликвотной части фильтрата после определения SiO_2: прибавляют р-р $KMnO_4$ до розовой окраски, избыток $KMnO_4$ разрушают кипячением, р-р нейтрализуют Na_2CO_3 или NH_4OH, прибавляют избыток HCl (уд. в. 1,19) в 1 *мл* и прибавляют 2—3 *г* KJ. Через 5—10 мин. выделившийся J_2 титруют р-ром $Na_2S_2O_3$. Продолжительность определения 20—30 мин. Отклонения от метода ГОСТ — 0,35%. CaO определяют по ГОСТ 992—51 из отдельной навески в фильтрате после 2-кратного выделения R_2O_3 объемным оксалатным методом. А. С.

4204. **Скорый метод определения органических и неорганических восстановителей в растворах от выщелачивания вельцокиси, возгонов и пылей. Солнцев Н. И., Милаев С. М.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 320—324

Метод основан на применении р-ра $KMnO_4$ (при кипячении) для определения общего содержания восстановителей и р-ра $K_2Cr_2O_7$ (на холоду) для определения содержания неорганич. восстановителей. Метод дает удовлетворительную воспроизводимость и точность и требует меньше времени, чем известные методы. В. С.

4205. **Метод дистилляции для удаления примесей из продажного хлора. Маттьюс, Уоррен** (A distillation method for the separation of impurities in commercial chlorine. Matthews F. W., Warren G. G.), Canad. J. Technol., 1954, **32**, № 6, 193—198 (англ.)

Описан прибор для фракционированного отделения примесей из $\sim$ 10 *л* жидкого Cl_2. Дистилляцию ведут в 2 ступени: 1) в аппарате с колбой емк. 12 *л* и 5-тарельчатой колонкой и 2) с колбой емк. 500 *мл* и колонкой. В остатке получают примеси, кипящие при т-ре выше т-ры кипения жидкого Cl_2, при атмосферном давлении (—34°); примеси анализируют методом ИК-спектрометрии, по диффракции рентгеновских лучей

или масс-спектрометрически. Колонки имеют насадку из стеклянных спиралей (~0,3 *см*), снабжены рубашками Дьюара и соединены с ректификационными колонками с соленоидным управлением. Дефлегматоры охлаждаются до —60°. У входного и выходного концов колонок установлены термопары. Бо́льшая колба, в которую введена стеклянная трубка с нагревательным элементом из нихрома, помещена на пружинящую подставку. Через 4—6 час. после начала дистилляции жидкость переводят через соединительную трубку в меньшую колбу, из которой отгонка Cl_2 продолжается 4—6 час. при флегмовом числе 1 : 1 до повышения т-ры до ~ 20°. Остаток во второй колбе делят на 2 фракции: летучие жидкости отгонкой при 20 *мм* рт. ст., твердые в-ва сублимацией при 1 *мм* рт. ст., при 70°. Метод применен к 5 продажным образцам. В качестве примесей были обнаружены CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, Br_2, C_2Cl_6, C_6Cl_6, $FeCl_3$. Н. С.

4206. Совместная экстракция и химическое определение легко растворимых в почвах составляющих микроудобрений: бора, железа, кобальта, меди, марганца, молибдена и цинка. Барон (Gemeinsame Extraktion und chemische Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän und Zink im Boden. Baron H.), Landwirtsch. Forsch., 1955, **7**, № 2, 82—89 (нем.)

Легко растворимые в почвах микроудобрения B, Fe, Co, Cu, Mn, Mo и Zn экстрагируют буферным ацетатным р-ром (I) с pH 4,0, 1 н. по CH_3COOH и $(NH_4)_2SO_4$. Высушенную, измельченную пробу (сито < 2 *мм*) 50 *г* встряхивают 2 часа с 250 *мл* I и фильтруют. В фильтрате (150—220 *мл*) колориметрически определяют указанные элементы. 0,1—15 γ/*мл* B определяют с 1,1′-диантримидом (РЖХимБх, 1955, 14176). Для определения 5—100 γ/*мл* Fe пользуются методом с α,α′-дипиридилом. Co (0,05—6 γ/*мл*) определяют при помощи β-нитрозо-α-нафтола. Cu (0,3—6 γ/*мл*) определяют при помощи диэтилдитиокарбамата Na; Mn (10—200 γ/*мл*) определяют в форме MnO_4^- после удаления иона CH_3COO^-; Mo (0,03—0,24 γ/*мл*) — при помощи KSCN в восстановительной среде; Zn (0,5—10 γ/*мл*) — в форме дитизоната. С. Б.

4207. Применение этилендиаминтетрауксусной кислоты при анализах почвы. I. Экспериментальная часть. Виро (Use of ethylenediaminetetraacetic acid in soil analysis: I. Experimental. Viro P. J.), Soil Sci., 1955, **79**, № 6, 459—465 (англ.)

Изучена применимость аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) для извлечения ряда ионообменно связанных микроэлементов почвы (Cu, Zn, Mo). 0,05 *M* р-р аммонийной соли I для экстракции готовят добавлением к I NH_4OH до определенного значения pH. К навеске анализируемой подзолистой почвы 15 *г* добавляют 25 *мл* р-ра I с pH 7 или 9. Смесь взбалтывают 15 мин., центрифугируют и фильтруют. Эту обработку повторяют еще 2 раза, после чего экстракт выпаривают в Pt-чашке досуха, сжигают на пламени и прокаливают при 550°. Для удаления SiO_2 остаток выпаривают досуха с HF, дважды выпаривают с конц. HCl, растворяют соли в 1 н. HCl, разбавляют р-р до 50 *мл* и в аликвотной части определяют Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mo (6+), Ca^{2+} и PO_4^{3-}. Для сравнения такие же образцы почвы обрабатывают вдвое бо́льшим, чем в предыдущем случае, объемом 1 *M* CH_3COONH_4 с pH 7. Во всех случаях р-р аммонийной соли I с pH 9 экстрагирует из почвы бо́льшие кол-ва микроэлементов, чем р-р с pH 7. Последний является значительно более активным, чем р-р CH_3COONH_4 по отношению ко всем перечисленным элементам, кроме Ca. Р-р I с pH 9 выщелачивает 100% введенной в почву Cu, 72% Mo и 100% Zn. Даже Ca выделяется р-ром I с pH 9 в несколько бо́льших кол-вах, чем р-ром CH_3COONH_4 с pH 7. Из образцов почвы, обработанных до насыщения р-ром $SrCl_2$ (меченным Sr^{89}) с pH 3,5, промытых и высушенных при 100°, 3 порции 1 *M* CH_3COONH_4 (pH 7) или NH_4Cl (pH 5) по 10 *мл* извлекают ~ 40% Sr^{89}. В результате аналогичной обработки 0,05 *M* р-р I с pH 7 извлекает ~70% Sr из высушенной при 100° почвы и 100% Sr из образцов, не подвергавшихся высушиванию. Бо́льшая активность р-ров I объясняется их способностью десорбировать микроэлементы почвы не только за счет ионного обмена, но и благодаря комплексообразованию. Р-ры аммонийной соли I применимы для экстракции ионообменно связанных микрокомпонентов из кислых почв. В то же время метод, повидимому, неприменим для анализа известковых почв, так как I растворяет водонерастворимые карбонаты. Н. П.

4208. Быстрое определение общей жесткости воды с комплексоном Шварценбаха. Ферро-Люцци (Determinazione rapida della durezza totale delle acque con i complexoni di Schwarzenbach. Ferro-Luzzi Giovanni), Calore, 1953, **24**, № 12, 575—576 (итал.)

К 100 *мл* анализируемой воды добавляют индикатор эриохром черный, 1 *мл* конц. NH_4OH и титруют р-ром комплексона до ясного перехода красной окраски в зеленую. Отклонения от среднего значения в пробах ± 3%. Д. К.

4209. Применение ионитов и трилона Б в анализе воды. Скавина, Яничек (Zastosowanie wymienników jonowych oraz kompleksonu III do analizy wody. Skawina Tadeusz, Janiczek Stanisław), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, **28**, № 10, 298—302 (польск.)

Изложение принципа и методики определения в воде суммы анионов сильных к-т и суммы всех анионов и катионов с использованием ионитов и конц-ии Ca^{2+} и Mg^{2+} при помощи трилона Б. О. Л.

4210. Пикнометрический метод определения влажности. Куриленко О. Д., Яковкина Е. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. промсти, 1954, № 14, 106—108

Для определения влажности производят 2 взвешивания при 20°: пикнометра с внесенной навеской и пикнометра с навеской и водой, доведенной до метки. Расчет производят по ур-нию $W = 100\,[1-(g_p-g_v)/Kg_k]$, где g_p — вес суспензии, образованной навеской влажного в-ва и водой, в объеме пикнометра, g_v — вес воды в объеме пикнометра, W — относительная влажность в-ва, K — постоянная для каждого в-ва (выражает гидростатич. вес 1 *г* абсолютно сухого в-ва), g_k — навеска сухого в-ва. Метод пригоден для гидрофильных в-в, не набухающих в воде, с постоянным составом. Он был проверен на картофельном крахмале, силикагеле и дрожжах; для этих в-в K соответственно равна 0,392; 0,561; 0,348. Результаты удовлетворительно совпадают с результатами, полученными методом высушивания в вакууме. Н. С.

См. также: 3619, 3658, 3691, 3714, 3717—3719

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

4211. Микрометод химического определения органически-связанного углерода в растворах, содержащих хлориды. Кай (Mikromethode zur chemischen Bestimmung organisch gebundenen Kohlenstoffs in chloridhaltigen Lösungen. Kay Hans), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 3, 156 (нем.)

Для определения органически-связанного С (20—400 γ) в р-рах, содержащих $\leqslant 2\%$ Cl^-, 5—10 *мл* р-ра (освобожденного под вакуумом, после подкисления H_2SO_4, от CO_2) сжигают в токе очищ. O_2 с 5—10 *мл* смеси H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$ и $Ag_2Cr_2O_7$ при 130° (автоматическая регулировка нагрева). Выделившуюся СО окисляют в трубке для сожжения (обогреваемой газовой горелкой) на Pt-контакте до CO_2, окислы S и галогенид связывают Ag. CO_2 определяют в поглотительном сосуде с ~ 8 *мл* 0,05 н. $Ba(OH)_2$ обратным титрованием 0,025 н. HCl со смешанным индикатором (тимоловый синий-фенолфталеин). Прибор из иенского стекла герметичен в отношении попадания извне CO_2 и H_2O. Чувствительность определения ~ 1 γ, погрешность 3—6%. Метод применим для определен. С в морской воде. М. Щ.

4212. **Электронагреватель к аппарату Ван-Слайка-Фолча для сожжения угля. Ханкс** (Electric heater for Van Slyke-Folch carbon combustion apparatus. Hankes L. V.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 166—167 (англ.)

Описан электронагреватель (110 *вт*, 115 *в*), регулируемый при помощи лабораторного автотрансформатора или реостата. Н. С.

4213. **О методе Кьельдаля. Бит** (Laboratory hazards — the Kjeldahl method. Beet A. E.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, May, 298—299 (англ.)

При добавлении к 100 *мл* воды 10—30 *мл* конц. H_2SO_4 и последующем приливании 100 *мл* 12 н. NaOH имеет место значительное повышение т-ры смеси (примерно от 54 до 129°). Такое разогревание может повести к перебросу р-ра, даже если он не подвергается дополнительному нагреванию. При добавлении щелочи к разб. и охлажденному после разбавления кислому р-ру могут иметь место значительные потери NH_3, если дистилляционная аппаратура не была собрана. Для обеспечения безопасности работы охлажденный кислый р-р разбавляют 15-кратным объемом холодной воды. Щелочь добавляют после охлаждения и только после этого начинают нагревание. См. также РЖХим, 1955, 55426. Н. П.

4214. **Определение нитратного азота по методу Кьельдаля. Брадстрит** (Determination of nitro nitrogen by the Kjeldahl method. Bradstreet R. B.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 1, 235—236 (англ.)

Ранее описанные методы (Lake G. R. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1634; Ogg C. L., Willits C. C., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1950, **33**, 100—3, 179—188) видоизменены за счет уточнения оптимального кол-ва K_2SO_4 и замены салициловой к-ты смесью 1-нафтола с пирогаллолом (1 : 1) (**I**). К навеске исследуемого в-ва 0,1—0,15 *г* добавляют 35 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 1 *г* смеси **I**, и выдерживают 0,5 часа (или до полного растворения) на паровой бане. Добавляют 5 *г* $Na_2S_2O_3$ и через 0,5 часа осторожно нагревают смесь до обугливания. Охлаждают, добавляют 18 *г* K_2SO_4 и 0,25 *г* смешанного катализатора ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — Se), энергично нагревают до осветления смеси и осторожно кипятят 1 час. Охлаждают, разбавляют водой и определяют N обычным методом. Описанный метод в некоторых случаях дает теоретич. значения для N или очень близкие к ним. Н. П.

4215. **Определение хлора и брома в 5-хлор-7-иод-8-оксихинолине. Пинкстерен, Верлоп** (De bepaling van chloor en jood in jodochloro-oxychinolinum. Pinxteren J. A. C. van, Verloop M. E.), Pharmac. weekbl., 1955, **90**, № 5, 145—149 (голл.; резюме англ.)

Метод U. S. P. XIV определения Cl и J в 5-хлор-7-иод-8-оксихинолине не дает удовлетворительных результатов. Разработан следующий метод. 0,1 *г* образца растворяют в 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) в дистилляционной колбе и осторожно прибавляют смесь 40 *мл* 1 н. $KMnO_4$ и 10 *мл* воды. После умеренного кипячения в течение 30 мин. Cl_2 полностью отгоняется в приемник и абсорбируется 20 *мл* щел. р-ра SO_2 (16 *мл* 1 н. NaOH и 4 *мл* насыщ. р-ра SO_2). Восстановившийся до иона Cl^- хлор титруют обычным методом после удаления избытка SO_2 азотной к-той и H_2O_2. Остающийся в дистилляционной колбе р-р содержит весь J в форме иодата и избыток $KMnO_4$. После восстановления $KMnO_4$ азотистой к-той и удаления избытка последней мочевиной определяют иодат обычным методом. Препарат должен содержать 38,0—41,5% J и 11,4—12,2% Cl. В. С.

4216. **Об определении алкоксильных групп. Кирстен, Эрлих-Рогозинская** (On the determination of alkoxy groups. Kirsten Wolfgang, Ehrlich-Rogozinsky Sara), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 786—798 (англ.; резюме нем., франц.)

Улучшенный метод определения алкоксильных групп основан на их иодировании р-ром HJ в большом избытке органич. р-рителя, отгонке образовавшегося иодистого алкила, окислении связанного иода бромом до JO_3^-, выделении иода из последнего действием KJ и оттитровывании выделившегося J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. Для приготовления иодирующей смеси 2 *г* красного P + + 60 *г* фенола + 100 *г* HJ (уд. в. 1,70) + 5 *мл* пропионовой к-ты кипятят 30 мин. в токе N_2 с обратным холодильником. Затем подачу воды в холодильник отключают и слабо кипятят смесь 15 мин. Полученная смесь устойчива при хранении. Присутствие P в смеси делает ее устойчивой к окислителям. Навеску анализируемого в-ва в капилляре и 2 *мл* иодирующей смеси вводят в пробирку со шлифом. Кончик капилляра отламывают стеклянной палочкой и закрывают пробирку пробкой, смазанной силиконовой смазкой. Пробирку со смесью помещают на 30 мин. в кипящую водяную баню, охлаждают и переносят в аппаратуру для отгонки иодистого алкила. В промывную склянку вводят 1 *мл* р-ра $KHCO_3$ (15 *г* в 50 *мл* воды), а в поглотительную 5 *мл* р-ра 10 *г* CH_3COOK в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 10 капель Br_2. Для отгонки иодистого метила смесь кипятят 18 мин.; для отгонки этила 30 мин., пропуская ток N_2 со скоростью 25 *мл/мин*. Отгонка полумикроколичеств продолжается дольше. По окончании отгонки содержимое поглотительной склянки и промывные воды переносят в коническую колбу, добавляют 2 *мл* 3 *M* CH_3COONa, 10 капель 99—100%-ной HCOOH и, после встряхивания, через 2 мин., вводят 3 *мл* ~ 9%-ного KJ с добавкой небольшого кол-ва KOH. Выделившийся J_2 титруют р-ром $Na_2S_2O_3$ по крахмалу. Метод применен для определения алкоксильных групп в весьма летучих и труднорастворимых в-вах, в серусодержащих в-вах, а также в пробах, содержащих большие кол-ва окислителей. Погрешность анализа $\leqslant 1\%$; для данного соединения погрешность обычно постоянна по знаку и величине, что объясняется влиянием состава и строения анализируемого в-ва на результаты определения алкоксильных групп. Описанный метод пригоден для серийных определений. Н. П.

4217. **Метод количественного определения связи SiH. Фриц** (Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der SiH-Bindung. Fritz G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1-3, 134—142 (нем.)

Установлено, что р-р $HgCl_2$ количественно абсорбирует SiH_4, который при этом количественно окисляется до SiO_2 с образованием Hg_2Cl_2: $SiH_4 + 8HgCl_2 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4Hg_2Cl_2 + 8HCl$. Окисление образовавшейся Hg_2Cl_2 иодом позволяет определять кол-во SiH_4. Аналогично взаимодействуют $(C_2H_5)_2SiH_2$, $HSiCl_3$ и другие соединения, имеющие Si — H-связь. Разработанный метод пригоден для анализа газообразных и легколетучих соединений. В. С.

4218. Об определении метилимидов. Сообщение 5. Возможные аппаратурные погрешности при микроопределении алкилимидов; описание упрощенной конструкции. Францен, Паули (Beiträge zur Methylimidbestimmung. 5. Mitteilung. Die gerätetechnische Seite als mögliche Fehlerquelle der Mikro-Alkylimidbestimmung; gleichzeitig Angabe eines neuen vereinfachten Gerätes. Franzen Fr., Pauli H.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 845—850 (нем.; резюме англ., франц.)

Цель работы — устранение погрешностей при определении алкилимидов, связанных с особенностями используемой аппаратуры. Применение длинного дефлегматора в ранее описанной аппаратуре (Friedrich A., Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien, F. Deuticke, 1933) обусловливает отрицательные погрешности. В этом дефлегматоре всегда задерживаются HJ и иодистый алкил, подвергающиеся частичной термич. диссоциации (ТД). В присутствии HJ ТД иодистого алкила усиливается. В новом приборе погрешности за счет ТД устранены. Описываемый прибор состоит из перегонной колбы, снабженной боковой трубкой со шлифом для ввода навески и пропускания CO_2, поглотительного сосуда для отгоняющейся HJ, 2 промывалок и ловушки. Промывалки, содержащие по 4 *мл* промывной жидкости, соединены шлифами с поглотительным сосудом и (с другой стороны) с ловушкой, заполненной р-ром Br_2 в смеси лед. CH_3COOH с этилацетатом. Небольшой общий объем аппаратуры позволяет значительно сократить продолжительность отгонки. Для учета кол-ва алкила, связанного через N, производят 3 отгонки продолжительностью 15 мин. каждая. Для анализа применяют HJ уд. в. 1,7. В перегонную колбу добавляют 10-кратное по сравнению с навеской кол-во NH_4J и помещают колбу в баню со сплавом Вуда. За 5—7 мин. отгоняют HJ, а затем нагревают остаток в колбе до 300° в течение 15 мин. Затем колбу вынимают из бани, пропускают 5 мин. CO_2 (200 пузырьков в 1 мин.), снова переливают HJ в перегонную колбу и повторяют отгонку. Во время отгонки поглотительный сосуд нагревают до 70—80°. Описанным методом определены теобромин, креатин, новокаин и креатинин. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 49246. Н. П.

4219. Качественный анализ полифенилбутадиенов по инфракрасным спектрам. Радзицкий, Вилде, Сметс (Qualitative infrared analysis of polyphenylbutadienes. Radzitzki P. de, Wilde M. C. de, Smets G.), J. Polymer Sci., 1954, 13, № 71, 477—485 (англ.; резюме франц., нем.)

Качеств. анализ полифенил-1-бутадиена (I) и полифенил-2-бутадиена (II) выполнен по ИК-спектрам поглощения на спектрометре Перкина — Эльмера 12 С в области 9—15 μ. Данные спектрального анализа полностью подтвердили результаты хим. исследования образцов, полученных путем полимеризации при облучении мономера УФ-светом, с Na, $SnCl_4$ и при эмульсионной полимеризации (РЖХим, 1954, 46221). Наблюдались следующие полосы при полимеризации в УФ-свете (μ): **I**, 6,03; 6,25; 6,33; 6,70; 6,91; 6,95; 7,34; 9,70; 9,99; 10,21, 10,37; 10,99; 11,41; 11,90; 13,23; 13,42; 14,36; 14,47; **II** 6,09; 6,25; 6,33; 6,70; 6,86; 6,91; 7,26; 7,35; 9,29; 9,72; 9,99; 10,21; 10,97; 11,53; 11,90; 13,16; 14,35. Анализ вели для полимеров, соответствующих присоединению мономерных звеньев в положении 1,2; 3,4 и 1,4. Характеристич. частоты расположены: 1,2 (I и II) у 10 и 11 μ; 3,4 (II) у 11,20 μ; 1,4 (II) у 11,90 μ; 1,4 и 3,4 (I) у 14,13—14,34 μ. Образцы исследовались в р-рах в CCl_4 и CS_2 при конц-ии 400 *мг* на 1 *см*³. Толщина слоя 0,1 *мм*. Установлено, что способ полимеризации сильно влияет как на тип присоединения, так и на положение полос поглощения. Присутствие аромат. кольца в положениях 1 или 2 также сильно влияет на частоты характеристич. полос. По этой причине методика колич. анализа, разработанная для подобных полимеров, не была применена (РЖХим, 1954, 11273; 1955, 2313). Е. П.

4220. Цветные реакции на ненасыщенные карбонильные соединения. Сообщение I. Азобензолгидразинсульфокислота-(4) в качестве реактива. Хюниг, Утерман [Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen. I. Mitteil.: Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) als Farbreagens. Hünig Siegfried, Utermann Jasper], Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 423—429 (нем.)

На примере полиеновых альдегидов и кетонов фуранового ряда изучена цветная р-ция на карбонильную группу. Полученные данные (окраска) табулированы в зависимости от числа винильных групп в боковой цепи. Найдено, что скорость образования окрашенного в-ва (I) повышается с ростом конц-ии азобензолгидразинсульфокислоты. Максим. интенсивность окраски достигается для отдельных карбонильных соединений за различный период времени (особенно медленно для фурфурола). Показано, что наиболее медленно образующееся I наиболее устойчиво; наименьшей устойчивостью обладает I высоко ненасыщ. альдегидов. Данные по устойчивости представлены в виде таблиц. Сняты спектры поглощения и приведены кривые поглощения. Найдено положение (λ в *m*μ) полос поглощения I и вычислена разность Δλ у гомологов. С ростом числа *n* винильных групп в боковой цепи наблюдается сдвиг λ от 515 *m*μ для $n = 0$ у фурилполиенкетона до 615 *m*μ для $n = 5$ у фурилполиенальдегида. Различие между гомологами обнаруживается сильнее в побочном максимуме (по высоте пика), чем в более длинноволновом главном, т. е. первый лучше характеризует сопряженные двойные связи. На основе сравнения положения максимумов поглощения свободных фурилполиенальдегидов и кетонов с их окрашенными производными сделан вывод, что Δλ для двух гомологич. I не только меньше, чем у свободных карбонильных соединений, но и быстрее обращается в нуль. Наблюдаемый у I батохромный сдвиг 200—300 *m*μ объясняется усилением полиенового характера соединений (с окрашенных р-ров выше, чем у свободных альдегидов). Разобран пример по использованию цветной р-ции для установления строения неизвестных альдегидов или кетонов. Предложены полярные структуры ионов I. О. Г.

4221. Цветные реакции на ненасыщенные карбонильные соединения. Сообщение II. *n*-Аминодиметиланилин в качестве реактива. Хюниг, Утерман, Эрлеман (Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen, II. Mitteil.: *p*-Amino-dimethylanilin als Farbreagens. Hünig Siegfried, Utermann Jasper, Erlemann Gustav), Chem. Ber., 1955, 88, № 5, 708—712 (нем.)

В качестве реактива на карбонилсодержащие непредельные соединения применяют метаноловый р-р сравнительно устойчивой к окислению двойной соли $SnCl_2$ с солянокислым *n*-аминодиметиланилином (I). Последняя выпадает в осадок при сливании горячих спирт. р-ров эквимолекулярных кол-в $SnCl_2$ и солянокислого I. Реактив готовят растворением 39,87 *мг* $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SnCl_4$ в 100 *мл* CH_3OH. При добавлении избытка реактива к непредельным альдегидам или кетонам образуются цветные продукты, окраска которых постепенно углубляется с увеличением числа двойных связей в карбонильных соединениях. Области поглощения смещены в сторону более коротких волн по сравнению с аналогичными окрашенными продуктами взаимодействия с азобензолгидразинсульфоновой к-той. Скорость образования окрашенных продуктов взаимодействия I

с фурилполиенальдегидами (II) или кетонами (III) возрастает с увеличением числа двойных связей в II или III. В этом же направлении растет чувствительность р-ции и падает устойчивость окраски. Фурфурол занимает исключительное положение, очень быстро образуя с I весьма неустойчивое окрашенное соединение с незначительным коэфф. погашения. Спектры поглощения окрашенных продуктов взаимодействия I с II с различным числом двойных связей ($n = 0$—5) различаются между собой почти только положением и высотой главной полосы поглощения. Максимум поглощения у самих II смещается от 270 *мμ* при $n = 0$ до 412 *мμ* при $n = 5$, а у соответствующих продуктов взаимодействия с I от 480 до 570 *мμ*. Вместо I можно использовать в качестве реактива другие *n*-N,N-диалкиламиноанилины, напр. N,N-дибензил-*n*-фенилендиамин. Н. П.

4222. **Окисление глицерина периодатом в щелочном растворе.** Хартман (Oxidation of glycerol by periodate in alkaline solution. Hartman L.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 4024—4025 (англ.)

Работа проведена с целью проверки выводов Ланблэда о причинах аномалий при окислении глицерина (I) с помощью $NaJO_4$ (II) (Lundblad, Arkiv. kemi, Min. Geol., 1947, **A24**, № 25). Показано, что в противоречии с данными Ланблэда арсенитный метод определения II дает результаты, хорошо согласующиеся с методом определения II с помощью KJ и H_2SO_4. Одной из причин противоречивых результатов является сложный механизм окисления периодатом в щел. р-ре при pH 13 (при 30°), а не погрешности в определении израсходованного II. При окислении CH_2O в HCOOH происходит вторичная р-ция (CH_2O определяли с помощью димедона); возможно одновременное окисление HCOOH в CO_2 и H_2O. Изучена кинетика р-ции окисления I в присутствии буфера ($NaHCO_3$) с pH 8,5 при 30°; в этих условиях побочные р-ции не идут. М. К.

4223. **О микроопределении молочной кислоты.** Керкконен (Maitohapon mikromäärityksestä. Kerkkonen Heikki K.), Suomen. kem., 1955, **28**, № 5—6, 168—171 (фин.)

При определении $<25\gamma$ молочной к-ты (I) в биохим. объектах из р-ра сначала удаляют протеины, сахара и другие мешающие определению в-ва, затем I окисляют в уксусный альдегид. Колориметрич. определение I удобнее титрования. 1 *мл* р-ра, содержащего $\leqslant 10\ \gamma$ I, вносят в пробирку, прибавляют 1 каплю 4%-ного р-ра $CuSO_4$ и 6 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают и пробирку помещают на 5 мин. в кипящую воду. Затем р-р охлаждают, прибавляют 2 капли (0,05 *мл*) щел. водн. р-ра *n*-фенилфенола (II) (1,5 *г* II растворяют в 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и разбавляют до 100 *мл*). При комнатной т-ре фиолетовая окраска развивается медленно, при 30—33° — через 30 мин. Избыток II разрушают, помещая пробирку на 2 мин. в кипящую воду. Затем р-р охлаждают и колориметрируют. Указаны 69 в-в, не мешающих определению, и 14 в-в, частично мешающих. М. Т.

4224. **Применение спектрофотометрии в ультрафиолетовой области для анализа жиров и их производных.** Херб (Application of ultraviolet spectrophotometry to the analysis of fats and derivatives. Herb S. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 153—158 (англ.)

Обзор методов, основанных на превращении диеновых к-т различных жиров в изомеры с сопряженными двойными связями. Библ. 56 назв. Т. Р.

4225. **Анализ смеси жирных кислот.** Давид, Монье (Étude analytique d'un mélange d'acide gras. David Serge, Monnier Jacqueline), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 797—798 (франц.)

Для идентификации к-т, выделенных при окислении гексагидроэхинулина (эхинулин присутствует в мицелии плесени *Aspergillus echinulatus*, *A. ruber*, *A. Amstelodami*) щел. р-ром $KMnO_4$, применены два метода: хроматография на бумаге (Hiscox E. R., Berridge N. J., Nature, 1950, **166**, 522) и хроматография на силикагеле (Kirchner J. G. и др., Engng Chem. Analyt Ed., 1946, **18**, 31). Обнаружены уксусная, изомасляная, изовалериановая и α,α-диметилмасляная к-ты. М. Щ.

4226. **Применение Ag^{110} при количественном хроматографировании на бумаге сахаров.** Йорма (The use of Ag^{110} in quantitative paper chromatography of sugars. Jaarma Maire), Acta chem. scand. 1954, **8**, № 5, 860—862 (англ.)

Для разделения редуцирующих сахаров применена хроматография нисходящим способом на бумаге ватман № 4 или № 54 (30 × 50 *см*) при 20° в течение 24 час. с р-рителями *н*-бутиловый спирт-пиридин-вода (3 : 2 : 1,5) и этилацетат-лед. CH_3COOH-вода (60 : 17 : 17,5). Активированное Ag с уд. активностью ~1,5 *мкюри* Ag^{110} на 1 *г* Ag растворяли в HNO_3 и р-р нитрата 10-кратно разбавляли неактивным $AgNO_3$. Р-ры исследуемых сахаров (3—10 γ/*мл*) наносили на бумагу микрометрич. шприцем Агла. Для идентификации пользовались каплями стандартных р-ров, нанесенных у узкого края полос. Вокруг пятен вырезали участки 4 × 10 *см*, погружали их в р-р $AgNO_3$ в ацетоне, сушили при 20° и обрызгивали 0,5 н. р-ром NaOH в водн. спирте. Через определенный период времени полосы погружали в 6 н. NH_4OH, промывали проточной водой, сушили, разрезали на квадраты одинакового размера и определяли радиоактивность, без экранирования. Отдельно определяли редуцирующее действие самой бумаги и вводили соответствующую поправку. Установлена линейная зависимость между полученными показателями (в имп/мин) и кол-вом сахара; в случае алдоз максим. показатель получен через 5 мин., с кетозами через 10 мин., с дисахаридами через 10—12 мин. Метод был применен к 6 сахарам: глюкозе, галактозе, фруктозе, сорбозе, мальтозе и лактозе, отдельно и в комбинациях. Н. С.

4227. **Микрохимическое изучение компонентов растения. XVII. Электрофорез сахаров и флавоноидов на бумаге.** Кариёнэ, Хасимото, Мори, Кимура (植物成分の微量化學的研究·第 17 報. 糖及びフラボノイドの濾紙電氣泳動法. 刈米達夫, 橋本庸平, 森五彦, 木村睦男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1095—1097 (япон.; резюме англ.)

Соединения со смежными группами OH образуют с H_3BO_3 комплексную соль и изменяют свою электропроводность в р-ре H_3BO_3. Сахара и флавоноиды разделяют электрофорезом на бумаге с использованием в качестве электролита р-р H_3BO_3 или буры. Сахара, не разделяющиеся распределительной хроматографией на бумаге, легко разделяют описанным методом. Перемещение сахаров и флавоноидов (в *мм*) по направлению к аноду в 1%-ном р-ре буры при 500 *в* и плотности тока 1,6 *а/см*² через 4 часа: фруктоза 67, галактоза 82, глюкоза 56, манноза 21, сорбоза 46, рамноза 3, арабиноза 21, рибоза 55, ксилоза 63, мирицитрин 30, рутин 25, мирицетин 10, кверцетин 16, лутеолин-7-глюкозид 3, нарингин 3, изорамнетин 3, акацетин 2, морин 3, робинин 2. Наиболее чувствительными агентами для окрашивания являлись: для сахаров бифталат анилина, для флавоноидов $LiAlH_4$.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1631; K. Kitsuta.

4228. **Микрофотометрическое определение фенола.** Горбах, Кох, Дедиц (Die mikrophotometrische Bestimmung von Phenol. Gorbach G., Koch O. G., Dedic G.), Mikrochim. acta,

1955, № 4, 882—887 (нем.; резюме англ., франц.)

Для определения малых кол-в фенола (I) использована р-ция Джиббса (Gibbs H. D., J. Biol. Chem., 1927, **71**, 455; **72**, 649). Оптич. измерения производили со спектрофотометром Уникам-SP-600, фотометрич. — микрофотометром с капиллярными кюветами (толщина слоя 10 *см*, диам. 3 *мм*, объем 0,7 *мл*). Микрофотометр оборудован источником света 6*в*, 30 *вт* и Se-фотоэлементом. Максимум поглощения синего индофенолового красителя, образующегося при р-ции I с 2,6-дибромхинон-4-хлоримидом (II), лежит при 590—610 *мμ*. К 1 *мл* исследуемого р-ра приливают 200 *μл* боратного буферного р-ра (0,2 *M* $Na_2B_4O_7$, доведенный 0,1 н. NaOH до pH 9,40) и 10 *μл* реактива (0,4 *г* II растворяют в 100 *мл* C_2H_5OH и фильтруют; в темноте, при низкой т-ре, р-р устойчив $\leqslant$4 суток). Пробирку закрывают притертой пробкой и выдерживают $^1/_2$ часа в темноте, параллельно ведут контрольный опыт. Поглощение р-ров измеряют при 590—610 *мμ*. Метод пригоден для определения 0,01—0,5 γ/*мл* I. Погрешность составляет $\leqslant$2,5%. М. П.

4229. Потенциометрическое определение хлоргидратов N-метил-2,2'-дихлорэтиламина, 2,2'2''-трихлортриэтиламина и N,N-диметил-2-хлорэтиламина. Челье, Малатеста [Dosaggio potenziometrico dei cloridrati di N-metil-2-2'-dicloro-dietilammina (Dema), di 2-2'-2''-tricloro-trietil-ammina e di N-N-dimetil-2-cloro-etil-ammina. Ceglie A., Malatesta P.]. Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 5, 257—262 (итал.; резюме англ.)

30—160 *мг* анализируемых хлоргидратов N-метил-2, 2'-дихлорэтиламина, 2,2',2''-трихлортриэтиламина или N,N-диметил-2-хлорэтиламина растворяют на холоду в 40 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 10 *мл* 6%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Hg$, и титруют потенциометрически 0,1 н. $HClO_4$. Погрешность <3%. Б. А.

4230. Качественный и количественный анализ смесей сульфамидов. VIII. Редер (Qualitative and quantitative analysis of mixtures of sulfonamides. VIII. Reeder P. L. de). Analyt. chim. acta, 1954, **10**, № 5, 413—421 (англ.)

Изучены два варианта ацидиметрического и аргентометрический методы анализа смеси сульфамидов (I), основанные на использовании кислотных свойств ароматич. группы SO_2NH, объемные методы определения ароматич. группы $—NH_2—$, а также весовой и объемный методы определения амидных групп —NH—R после гидролиза I. Удовлетворительные результаты получены при ацидиметрич. методе определения SO_2NH-групп. Аргентометрич. метод анализа смеси I неприменим в присутствии солюсептазина, иргафена, септазина, сульфогуанидина, сульфаниламида и сульфацетамида. Сообщение VII см. РЖХим 1955, 16637. Ю. Х.

4231. Качественный и количественный анализ смесей сульфамидов. IX. Редер (Qualitative and quantitative analysis of mixtures of sulfonamides, IX. Reeder P. L. de), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 1, 68—73 (англ.; резюме франц., нем.)

Определение смеси сульфамидов (I) без их предварительного разделения было описано ранее (РЖХим, 1954, 50257). Растворимые натриевые соли I определяют по содержанию Na. Навеску 0,5—1 *г* анализируемой смеси увлажняют несколькими каплями конц. H_2SO_4, осторожно и медленно нагревают 1—2 часа до удаления SO_3, после чего нагревают остаток до разложения органич. соединений и переводят $S_2O_7^{2-}$ в SO_4^{2-} на горелке Мекера. Остаток должен быть чисто белым; в противном случае его обрабатывают еще несколькими каплями конц. H_2SO_4 + 2 капли конц. HNO_3, снова нагревают и взвешивают в виде Na_2SO_4. При анализе чистых натриевых солей I определяют 98,6—101,7% Na от теоретич. При определении отдельных I в смеси их предварительно разделяют хроматографией на бумаге (РЖХим, 1954, 13276); ~0,1%-ный р-р анализируемого материала в ацетоне наносят на бумагу ватман № 2. Вымывание производят смесями бутиловый спирт-пиридин и бутиловый спирт-аммиак-вода. Хроматограмму опрыскивают разб. р-ром *п*-диметиламинобензальдегида и измеряют площадь пятен. Определяемый предел $\leqslant$8 γ I на пятно. М. П.

4232. Хроматография сульфата галегина на бумаге. Колоушек, Кутачек, Билек (Papírová chromatografie síranu galeginu. Koloušek Jaroslav, Kutáček Milan, Bílek Jiří), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 4 188—190 (чеш.; резюме русс., англ.)

Хроматографич. определение галегина (I) [4-гуанидино-2-метилбутена-(2)] было произведено на бумаге ватман № 4 в насыщ. водяным паром атмосфере. Хроматографирование сульфата I производят с применением изопропанола на протяжении 12—14 час. Определяемый минимум 3 γ I. Для выявления пятен употребляют два р-ра Сакагучи: 1) 0,14%-ный р-р α-нафтола в 0,5 н. NaOH; 2) р-р 2 *г* брома в 100 *мл* 5%-ного р-ра NaOH. Смачивая ими последовательно хроматограммы, получают при этом красно-бурые пятна (R_F 0,75). Вместо первого р-ра лучше применять 0,1%-ный р-р 8-оксихинолина в ацетоне, причем получают кирпично-красные пятна. При нанесении на бумагу 0,06 *мл* экстракта из семян *Galega* (2 *г* семян мацерируют с 5 *мл* 95%-ного этанола или 10 *мл* воды при 20° на протяжении 24 час.) получают, кроме пятна, отвечающего I, другое, более светлое пятно (R_F 0,65) неустановленного в-ва. Метод может служить для полуколич. определения 5—45 γ сульфата I. Н. Т.

4233. Количественное определение дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации эфиров α-аминокислот. Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Хургин Ю. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 773—774

Дикетопиперазины в присутствии пептидов определяют по кол-ву образовавшихся дипептидов при щел. гидролизе. Титрование р-ром $CuSO_4$ и измерение увеличения аминного N дают сходящиеся результаты. Найдено содержание дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации: этилового эфира глицина 10% и этилового эфира *d,l*-аланина 61%. В. С.

4234. Определение гистидина. I. Полярографическое изучение и определение динитрофторбензола. Венгер, Монье, Фараджи (Dosage de l'histidine. I. Étude polarographique et dosage du dinitrofluorobenzène. Wenger P. E., Monnier D., Faraggi S.), Analyt., chim. acta, 1955, **13**, № 1, 89—99 (франц.; резюме англ., нем.)

Цель исследования — разработка метода полярографич. определения гистидина (I), основанного на образовании ди-N-динитрофенилгистидина при действии на I 1-фтор-2,4-динитробензола (II). Поскольку H^+-ионы мешают полярографич. восстановлению нитропроизводных, р-ры II полярографируют в забуференных средах с pH 5 или 10. При pH 3—7 полярографич. восстановление II характеризуется 2 волнами; отношение высот первой и второй волн равно 5:4. В щел. среде (pH 8—10) появляются 3 волны, общая высота которых равна суммарной высоте обеих волн полярографич. восстановления в кислых и нейтр. р-рах. Следовательно, на восстановление II в интервале pH 3—10 расходуется одно и то же кол-во электронов. Волны, полученные при pH 10, в течение 24 час. постепенно изменяются, пока не останутся 2 волны, которые на протяжении следующих 24 час. остаются неизменными. Если р-р II с pH 10 полярографируют после нагревания до 60° в течение 15 мин., то на полярограмме обнаруживают-

ся 2 волны. Авторы допускают возможность гидролиза II до динитрофенола при pH 10. Максимумы на полярограммах наблюдаются только при полярографировании р-ра II с pH 5. Для построения калибровочных кривых 120 и 180 *мг* II растворяют в небольшом кол-ве абс. спирта (III) и разбавляют III до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра добавляют 10 *мл* III, 50 *мл* буферного р-ра с pH 5 и разбавляют до 100 *мл*. Полученный стандартный р-р содержит 20% C_2H_5OH и 50% (по объему) буферного р-ра с pH 5. Разбавляя стандартный р-р смесью того же макросостава (но без II), получают пробы с содержанием II 9, 6, 3 и 1 *мг* на 100 *мл*, добавляют к каждой из них по 2 капли 0,5%-ного р-ра поливинилового спирта (для подавления максимума), пропускают 10 мин. ток H_2 и полярографируют. В интервале конц-ий $5{,}37\cdot10^{-5}$—$4{,}35\cdot10^{-3}$ *M* ур-ние Ильковича выполняется. Стандартный р-р для полярографирования при pH 10 готовят растворением 100 *мг* II в 90 *мл* смеси равных объемов бидистиллата и буферного р-ра с pH 10. Р-р нагревают 30—45 мин. до 60°, охлаждают и разбавляют до 100 *мл* смесью того же состава (но без II). В этих условиях II определяют полярографически при конц-ии $5{,}37\cdot10^{-6}$—$4{,}29\cdot10^{-3}$ *M*. Погрешность определения 4—7%. Восстановление II в слабокислой или щел. среде требует 9 электронов. Из них 4 расходуются на восстановление первой нитрогруппы до гидроксиламина, а 5 — на восстановление второй нитрогруппы до гидразогруппы, конденсирующейся с такой же группой другой восстановленной молекулы II. Электродные р-ции необратимы. Значения $E_{1/2}$ при полярографировании р-ра II с pH 10 соответственно равны 0,68 и 1,03 *в*. $E_{1/2}$ для р-ров II с pH 5 соответственно равны 0,59 и 0,91 *в*. Отношение величины предельного тока i_d второй волны к i_d первой волны равно соответственно 0,76 (pH 5) и 1,23 (pH 10). Н. П.

4235. **Адсорбция алкалоидов.** Бьёрлинг, Берггрен (On adsorption of alkaloids. Björling C.O., Berggren A.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 567—571 (англ.)

Водные р-ры солей алкалоидов (I) и сходных в-в обменивают свои катионы на K^+ искусств. пермутита «Decalso F» (II). Одновалентные анионы проходят через колонку II, а многовалентные анионы удерживаются более прочно. Бромгидрат гиосцина практически количественно (на 99%) вымывается из колонки II 15 *мл* воды. На вымывание сульфата атропина расходуется 40 *мл* воды; наблюдаются некоторые потери аниона. На вымывание фосфата кодеина затрачено 300 *мл* воды, выделено 83% аниона. Последующим промыванием 0,2 н. HCl выделено еще 7% фосфата. При пропускании через колонку бромгидрата гиосцина в вытекающем р-ре обнаружен только K^+, причем содержание его на 20—30% превышает эквивалентное кол-ву I. Это объясняется возможностью некоторого разрушения решетки II. II количественно сорбирует I в форме свободных оснований из эфирных или хлороформных р-ров. Кодеин и хинин количественно поглощаются из обоих р-рителей, а стрихнин и 2-аминопиридин из р-ров в $CHCl_3$. Присутствие воды в р-рителях или в колонке не мешает поглощению I. Однако последние сорбируются II тем хуже, чем больше содержание аммиака в органич. р-рителе. Вымывание I осуществляют 0,2 н. р-рами HCl или CH_3COOH. Из р-ров в органич. р-рителях II сорбирует полностью молекулы солей некоторых I; в этом случае вода вымывает только анионы. В противоположность вышеуказанным основаниям с pK_b 3,3—6,9 (атропин, хинин, кодеин, стрихнин и т. д.) более слабые основания (pK_b 7,4—10,0), напр. N-диэтиланилин, пиридин и 1-нафтиламин, слабо или совсем не сорбируются II. Н. П.

4236. **Хроматография на бумаге некоторых алкалоидов колхицина (вещества, родственные колхицину и их производные). Сообщение XLI.** Мачак, Бартошова, Шантавый (Chromatographie sur papier de quelques alcaloïdes des colchicées. [Substances tirées du colchique et leurs dérivés. Communication XLI.]. Macak V., Bartosova I., Santavy F.), Ann. pharmac. franç., 1954, 12, № 7—8, 555—561 (франц.)

Для разделения алкалоидов колхицина использован метод нисходящей хроматографии на бумаге (ватман № 1). В качестве р-рителей применяли следующие смеси: 1) C_6H_6-CH_3COOH-H_2O (10 : 3 : 7); 2) *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (5 : 1 : 4); 3) этилацетат-пиридин-H_2O (2 : 1 : 2). Алкалоиды идентифицировали в УФ-свете под лампой Вуда. Флуоресцирующие пятна отмечали и вычисляли значения R_f. Для идентификации неизвестных в-в пользовались эталонами. Установлено, что методом хроматографии с применением указанных р-рителей алкалоиды колхицина можно разделить на три группы: 1) нейтр., R_f которых легко определяется; 2) алкалоиды, дающие в результате обычной хроматографии низкие значения R_f, разделяемые на фенольные и основные в-ва; 3) гетерогликозиды. В в-вах с низким значением R_f последние могут быть определены после алкилирования, ацилирования и т. д. Во избежание разложения алкалоидов все операции следует производить в темноте. М. Щ.

4237. **Открытие алкалоидов в некоторых редких колхицинах (вещества, родственные колхицину, и их производные). Сообщение XLII.** Потешилова, Бартошова, Шантавый (Identification d'alcaloïdes dans quelques colchicées très rares [Substances tirées du colchique et leurs dérivés]. Communication XLII. Potesilova H., Bartosova I., Santavy F.), Ann. pharmac. franç., 1954, 12, № 9—10, 616—622 (франц.)

Исследовано 18 растений, полученных из ряда стран. Высушенные цветы, листья или луковицы экстрагировали CH_3OH или C_2H_5OH, р-ритель отгоняли под вакуумом (~35°). Остаток растворяли при взбалтывании в течение 3 час. в 5—10 *мл* 0,1 н. HCl, фильтровали и промывали фильтр 2—5 *мл* воды. Фильтрат экстрагировали пятью порциями (по 5 *мл*) $CHCl_3$. Органич. экстракт промывали 2 *мл* воды, высушивали над Na_2SO_4 и отгоняли $CHCl_3$. Получен аморфный остаток, содержащий, кроме колхицина, нейтр. и фенольные в-ва. К водн. р-ру, полученному после экстракции $CHCl_3$, приливали NH_4OH, извлекали $CHCl_3$ и высушивали над K_2CO_3. В экстракте находились основания. Оба экстракта (0,1%-ный р-р в $CHCl_3$) исследовали методом хроматографии на бумаге ватман № 1 (в темноте) нисходящим или восходящим способом. Р-ритель — смесь C_6H_6-CH_3COOH-H_2O (10 : 3 : 7). Найдены колхицин и в-во B (N-формилдезацетилколхицин); в-ва C, E и F обнаружены путем сравнения с эталонами. В *Colchicum vatiegatum*, *C. luteum*, *Cloriosa superba* и *Androcymbium gramineum* в-во F не было обнаружено. После отделения в-в C или E (в основных экстрактах в-ва F) обнаружены неизвестные в-ва, содержащие тропиновое ядро; в *Ornithogallum caudatum* колхицин не найден. М. Щ.

4238. **Фотометрическое определение кофеина в настоях кофе.** Рихтер (Über eine photometrische Bestimmung von Coffein in Kaffee-Aufgüssen. Richter J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, 98, № 2, 107—110 (нем.)

К 10 *мл* настоя кофе (содержание кофеина ≤40 *мг*%) прибавляют 0,5 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и 20 *мл* $CHCl_3$ и взбалтывают в течение 1 мин. К 10 *мл* хлороформного экстракта добавляют 5 *мл* воды и выпаривают $CHCl_3$. Водн. р-р охлаждают и фильтруют через увлажненный

водой фильтр, который промывают 1 *мл* 16%-ной H_2SO_4. В стеклянный тигель № 4 вносят в указанной последовательности 2 *мл* 16%-ной H_2SO_4 и 2 *мл* 0,1 н. J_2 и переносят в тигель фильтрат при помощи 1 *мл* воды. Через 1 мин. р-р отсасывают и через осадок периодида кофеина ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HJ \cdot J_4$) просасывают воздух в течение 2 мин. для удаления J_2. Фильтр с осадком помещают над чистой колбой для отсасывания и обрабатывают осадок 25 *мл* CH_3OH (небольшими порциями). Тигель промывают 25 *мл* воды и желтую окраску водно-спиртового р-ра фотометрируют с фильтром S47. В качестве р-ра сравнения употребляют смесь реактивов. Калибровочная кривая, построенная при опытах с чистыми р-рами кофеина (20 и 40 *мг%*), прямолинейна до E 0,900. Присутствие сахара, молока и суррогата кофе не мешает. Поглощение постоянно в течение 10 мин. Однократное взбалтывание с $CHCl_3$ достаточно для получения колич. результатов. Осадок периодида кофеина выделяется количественно через 1 мин.; просасывание воздуха через осадок в течение 2 мин. полностью освобождает его от J_2. Небольшие колебания в конц-ии H_2SO_4 и в продолжительности просасывания воздуха почти не влияют на результаты. Максим. поглощение наблюдается при фильтре S42, но работа с фильтром S47 приводит к более точным результатам. П. А.

4239. Селективное открытие эфедрина и адреналина капельными реакциями. Фейгль, Фейгль (Selektive Nachweise von Ephedrin und Adrenalin durch Tropfenreaktionen. Feigl F., Feigl H. E.,), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 459—462 (нем.)

При нагревании эфедрина (I) и адреналина (II) с водн. р-ром щелочи выделяется монометиламин (III), конденсирующийся с 2,4-динитрохлорбензолом (IV) с образованием желтого соединения, растворимого в органич. р-рителях. Специфич. определение I основано на различной растворимости I и II в эфире. II открывают в форме фиолетового продукта р-ции с *о*-динитробензолом (V). В гильзу аппарата (Feigl F., Spot test. Vol. II, New York, 1954, p. 40) вносят небольшое кол-во твердого образца (или слабокислого р-ра) и 1 каплю 2 н. NaOH, затем наносят каплю спирт. р-ра IV на пробку аппарата и нагревают 10 мин. на водяной бане. В присутствии I или II образуется желтый продукт конденсации; при малых кол-вах III продукт р-ции смывают 1—2 каплями $CHCl_3$, добавляют такое же кол-во разб. CH_3COOH и встряхивают. Образование желтого органич. слоя указывает на присутствие I или II. Предел чувствительности при капле 0,05 *мл* 7γ I или 8γ II. При открытии только I последний выделяют в форме р-ра в эфире. Кислый р-р хлорида подщелачивают и встряхивают с эфиром. При наличии эфирных р-ров в отсутствие аминов расщепление щелочью ведут в присутствии IV и получают желтый продукт конденсации. 1 каплю эфирного р-ра смешивают с 1 каплей 5 н. NaOH, добавляют 1 каплю спирт. р-ра IV и выдерживают 5 мин. в водяной бане. По охлаждении прибавляют 1—2 капли $CHCl_3$, встряхивают, прибавляют немного разб. CH_3COOH и снова встряхивают. I открывают по медовожелтой или светложелтой окраске органич. слоя. Предел чувствительности 5γ I. Для селективного открытия II кислый р-р обрабатывают спирт. р-ром V, подщелачивают и слегка нагревают. Появление фиолетовой окраски указывает на присутствие II. Предел чувствительности 5γ II. Е. Ч.

4240. Колориметрическое определение яблочной кислоты в вине, плодовом вине, виноградном и фруктовом соках. Кильхёфер, Ауман, Шпехт (Die colorimetrische Bestimmung der Äpfelsäure in Wein, Obstwein, Traubensaft und Obstsaft. Kielhöfer E., Aumann H., Specht M.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 6, 449—458 (нем.)

Метод колич. определения яблочной к-ты (I) основан на образовании окрашенного продукта конденсации между I и α-нафтолом (II). Подобную р-цию дают другие двух- и многоосновные оксикислоты. I отделяют от ряда мешающих ее определению в-в путем осаждения яблочнокислого бария (III) из водно-спиртовых или водно-ацетоновых р-ров. Таким путем отделяют I от глицерина, сорбита, молочной и лимонной к-ты. Если анализируемая проба содержит винную к-ту (IV), то ее осаждают в виде битартрата K (V). Оставшаяся в р-ре IV соосаждается с III. Поэтому при определении I вводят поправку на соосадившуюся IV. Осадок III адсорбционно захватывает заметные кол-ва инвертированного сахара, мешающего последующему определению I. Сахар и дубильные в-ва (ДВ), также мешающие определению I, отделяют от I методом анионного обмена. Для определения I в винах, содержащих небольшие кол-ва ДВ и менее 5—10 *г/л* сахара, из 100 *мл* вина осаждают V, отфильтровывают осадок и доводят объем фильтрата до 250 *мл*. Пробу фильтрата объемом 50 *мл* подщелачивают по фенолфталеину прозрачным насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$. Через 30 мин. фильтруют пробу через плотный фильтр и отбрасывают первые 10 *мл* фильтрата. Затем отбирают в пробирку для центрифугирования 5 *мл* фильтрата, добавляют 25 *мл* ацетона, выдерживают смесь в холодильнике при 0° 2 часа, центрифугируют и сливают жидкость над осадком III. Растворяют III в воде, переосаждают тем же способом, центрифугируют и сушат 1 час 30 мин. при 100°. Если необходимо предварительное отделение ДВ и сахара, то анализируемое вино или сок фильтруют через технич. анионообмениватель пермутит ЕЗ в гидроксильной форме, промывают колонку объемом 50 *мл* водой (а при большом содержании ДВ и спиртом) и элюируют 1 н. KOH. Первые 15 *мл* элюата отбрасывают, а затем собирают 90 *мл*, доводят pH пробы добавлением 6 н. HCl до ~3,4 и осаждают V добавлением 8 *г* KCl. К аликвотной части фильтрата от отделения V добавляют насыщ. $BaCl_2$ и 6 н. NaOH до нейтр. р-ции, затем осаждают III вышеописанным методом, заменяя, однако, ацетон спиртом. К высушенному осадку III добавляют 3 *мл* свежеприготовленного 2,7%-ного р-ра II в конц. H_2SO_4 и выдерживают центрифужную пробирку с полученным р-ром в парафиновой бане при 100° в течение 2 час., охлаждают и добавляют 2 порции воды по 5 *мл*. Вторую порцию воды добавляют после охлаждения р-ра. Р-р немного разбавляют водой, нейтрализуют 4 н. NaOH до появления красной окраски, затем приливают 1 н. HCl до перехода окраски в желтую, доводят объем смеси до 50 *мл* и центрифугируют. К 10 *мл* центрифугата добавляют 15 *мл* 2%-ного р-ра буры, измеряют с фильтром S53 коэфф. погашения р-ра и по калибровочному графику после введения поправки на IV находят содержание I в пробе. При конц-ии I 0—8 *г/л* закон Бера выполняется. Коэфф. погашения р-ра продукта конденсации I с II достигает максимума при pH 8,8, а затем не изменяется до pH 9,4. При хранении кислого р-ра продукта конденсации в темноте коэфф. погашения уменьшается за 18 час. не более, чем на 6%. При низком содержании I в пробе относительная погрешность определения I меньше 4%. Н. П.

4241. Быстрый метод определения бензидина в моче людей, работавших с ним. Скьярини, Махью (A rapid technique for estimating benzidines in industrial exposure. Sciarini Louis J., Mahew John A.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 5, 420—421 (англ.)

Предложен быстрый метод определения бензидина

(I) и его 3,3′-дизамещенных аналогов [дихлорбензидина (II), *о*-толидина (III) и дианизидина (IV)] в моче людей, работавших с этими в-вами. 15 *мл* мочи (свежей или хранившейся в холодильнике) подщелачивают 20%-ным NaOH до pH 8,5—10 и экстрагируют 20 *мл* смеси этилацетат-ацетон (10 : 9). К 5 *мл* органич. слоя, промытого водой (7 *мл* на 8 *мл* экстракта), добавляют лед. CH_3COOH до осветления р-ра. По этому р-ру устанавливают на нуль колориметр Клетта — Саммерсона (голубой фильтр 400—465 *мμ*; максимум 440 *мμ*). Затем добавляют 0,04—0,06 *г* хлорамина Т и производят отсчет. Поглощения р-ров с равными конц-иями I, II, III и IV относятся как 1 : 1,08 : 1,33 : 0 78. Воспроизводимость результатов при 2—10γ I ±10%. В моче людей, не подвергавшихся воздействию I, как правило, присутствует ⩽10 γ/*л* I. Один лаборант в течение 3 час. может проанализировать до 24 образцов.
В. П.

4242. Об электрофорезе на бумаге лекарственных препаратов. Сообщение 2. К р е б с, В а н к м ю л л е р (Zur Papierelektrophorese von Arzneimitteln. 2. Mitteilung. K r e b s K. G., W a n k m ü l l e r A.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1954, **94**, № 10, 192—194 (нем.)

На середину бумажной полоски, помещенной между электродами (ток 110 *в*, ∼2 *ма*), наносят 1 каплю (0,02 *мл*) анализируемого р-ра, опрыскивают полоску электролитом (как правило, буферным р-ром) и помещают в камеру на 2—3 часа. Ионы растворенного в-ва перемещаются к аноду или к катоду (в зависимости от типа препарата и условий опыта) и идентифицируются. Исследованы производные кумарина — эскулин, эскулетин, фраксин, скополин, скополетин, 7-оксикумарин, 4-метил-7-оксикумарин; ионы их, за исключением скополина, в буферном р-ре из веронала, pH 8,6 (9,81 *г* диэтилбарбитуровокислого натрия + 6,476 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 90 *г* 0,1 н. HCl разбавляют до 1 *л*), перемещаются к аноду. Скорость перемещения для 4-метил-7-оксикумарина 0,9 *см* за 3 часа. В нейтральной среде (2%-ный р-р NaCl) или слабокислой (цитратно-фосфатный буфер, pH 5,6) 4-метил-7-оксикумарин не перемещается. Тинктуры лекарственных растений, содержащие производные кумарина, показали в пределах погрешности опыта ту же скорость и направление перемещения, что и соответствующие чистые в-ва. Скорость перемещения и длину пути ионов можно увеличить, если начальную точку их переместить от середины бумажной полоски к катоду (или к аноду при противоположном направлении движения ионов). Скорость ионов 4-метил-7-оксикумарина увеличивается при этом с 0,9 до 1,9 *см* за 3 часа, эскулина — с 1,6 до 2,0 *см* за 3 часа. Из группы соединений, направляющихся при электрофорезе к катоду, изучены синтетич. в-ва, расслабляющие мышечную ткань [сукцинил-бисхолинхлорид, 1,2,3-три-(β-триэтиламмоний-этокси)-бензолтрииодид, бромиды гексаметония и тетраэтиламмония], и производные фенотиазина (метиленовая синь, мегафен, латибон и др.). Перемещение их происходит в кислой среде, pH 5,6, в цитратно-фосфатном буферном р-ре (580 *мл* 0,2 н. Na_2HPO_4 + 420 *мл* 0,1 *М* лимонной к-ты) со скоростью: для первой группы в-в от ∼5 до 6 *см* за 3 часа, для второй (производные фенотиазина) от 0 до ∼4 *см* за 3—4 часа. Обнаружение катионов той и другой группы после электрофореза производят с помощью модифицированного реактива Драгендорфа; производные фенотиазина, кроме того, обнаруживают по флуоресценции в УФ-свете. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 53413.
Н. В.

4243. Об электрофорезе на бумаге лекарственных препаратов. Сообщение 3. К р е б с, В а н к м ю л л е р [Zur Papierelektrophorese von Arzneimitteln (3. Mitteilung). Krebs K. G., Wankmüller A.], Dtsch. Apoth.-Ztg., 1954, **94**, № 12, 234—236 (нем.)

Изучены условия электрофореза на бумаге производных кумарина, фенотиазина и других применяемых в медицине препаратов (см. реф. 4242). Установлено, что при введении добавок скорость и направление передвижения ионов изменяются. Испытаны р-ры миксаля (0,25—1,5%-ный), зефироля (10%-ный), прекутана (3,3%-ный) и др. Полоску бумаги обрабатывают, кроме буферного р-ра, одним из названных р-ров и на середину ее наносят каплю анализируемого р-ра. 4-метил-7-оксикумарин в буферном р-ре из веронала, pH 8,6, перемещается в течение 3 час. по направлению к аноду на 0,9 *см*; тот же р-р, в присутствии того же буферного р-ра, но с обработкой бумажной полоски 1,5%-ным или 1,25%-ным р-ром миксаля, перемещается по направлению к катоду на 5,9 *см* за 3 часа. Скополетин, перемещавшийся в том же буферном р-ре к аноду со скоростью 1,3 *см* за 3 часа, при добавке 1,5%-ного р-ра миксаля перемещается к катоду со скоростью 5,3 *см* за 3 часа. В нейтральной (электролит 2%-ный р-р NaCl) и кислой средах (электролит цитратно-фосфатный буферный р-р, pH 5,6) ионы 4-метил-7-оксикумарина остаются неподвижными, но при обработке 1,5%-ным р-ром миксаля начинают перемещаться к аноду со скоростью 5,4 и 5,1 *см* за 3 часа соответственно. Аналогичные закономерности отмечены и для группы соединений, ионы которых перемещаются в кислой среде (pH 5,6) по направлению к катоду — сукцинил-бисхолинхлорид и производные фенотиазина. Указанные добавки стимулируют также перемещение недиссоциированных молекул. Фенотиазин и рутин, неподвижные в цитратно-фосфатном буферном р-ре, перемещаются в р-ре прекутана (3,3%-ном) по направлению к аноду со скоростью 4,6 и 3,6 *см* за 4 часа соответственно. Отмечено, что присутствие прекутана мешает открытию производных фенотиазина по флуоресценции в УФ-свете. При применении р-ра миксаля неприменима р-ция Драгендорфа.
Н. В.

4244. Исследование в ряду ретена. XXIII. Анализ хлоретенового масла методом инфракрасной спектрометрии. Ш ё б е р г, К а р м а н (Retene investigations. XXIII. Analysis of chlororetene oil by means of infrared light absorption. S j ö b e r g B e r t i l, K a r r m a n K. J.), Svensk kem. tidskr., 1954, **66**, № 4, 117—122 (англ.)

Произведен спектрофотометрич. анализ компонентов хлоретенового масла (I): 1-, 2-(II), 3-, 4-(III), 6-, 7-, 8-(IV) и 9-(V) хлоретенов; получены их ИК-спектры в р-рах CS_2 (5 *мг/мл*). Измерения проводили со спектрофотометром Бекмана IR2 с 1-*мм* кюветой и с соляной оптикой, с самописцем, снабженным электрокомпенсатором. При длинах волн 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 и 15,0 μ ширина щели соответственно 0,190; 0,273; 0,385; 0,53; 0,72; 0,96; 1,26 и 1,61 *мм*. В I обнаружено 4% II (12,40 μ), 12% III (8,94 μ), 1—2% IV и 50% V (10,38 и 11,51 μ); указанные величины могут быть не вполне точны вследствие поглощения 5- и 10-хлороретенов при этих длинах волн, но поглощение II + + III + V при 11,30 μ согласуется с полученными величинами. В спектре I установлены максимумы поглощения неизвестных компонентов при 9,20; 9,56; 12,07 и 12,61 μ. Сообщение XXII см. РЖХим, 1954, 19800.
Н. Л.

4245. Новые растворители для разделения желчных кислот посредством хроматографии на бумаге. Желчные кислоты и стероиды. 30. Ш ё в а л л ь (New solvents for the separation of bile acids with paper chromatography. Bile acids and steroids 30. S j ö v a l l J a n), Arkiv kemi, 1955, **8**, № 4, 299—301 (англ.)

В качестве подвижной фазы при разделении желчных к-т методом хроматографии на бумаге рекомендуются смеси амилацетат-гептан (I) или очищ. этилен-

хлорид-гептан (II). Стационарной фазой является 70%-ная CH_3COOH. Хроматографируют при 23°, восходящим методом. R_f таурохолевой к-ты при соотношении компонентов смеси I 70 : 30 составляет 0,01, 80 : 20—0,06, 85 : 15 — 0,18; таурохенодезоксихолевой к-ты 85 : 15—0,29; тауродезоксихолевой к-ты 70 : 30 — 0,04, 80 : 20 — 0,16, 85 : 15 — 0,32; гликохолевой к-ты 40 : 60 — 0,01, 50 : 50 — 0,03, 60 : 40 — 0,12, 70 : 30—0,31, 80 : 20 — 0,51; гликохенодезоксихолевой к-ты 30 : 70 — 0,01, 40 : 60 — 0,05, 50 : 50 — 0,13, 60 : 40—0,32, 70 : 30 — 0,52, 80 : 20 — 0,68; гликодезоксихолевой к-ты 20 : 80 — 0,01, 30 : 70 — 0,02, 40 : 60 — 0,07, 50 : 50 — 0,17, 60 : 40 — 0,34, 70 : 30 — 0,55, 80 : 20 — 0,68; холевой к-ты 20 : 80 — 0,02, 30 : 70 — 0,06, 40 : 60 — 0,16, 50 : 50 — 0,28, 60 : 40 — 0,43, 70 : 30 — 0,59, 80 : 20 — 0,79; гиодезоксихолевой к-ты 10 : 90 — 0,01, 20 : 80 — 0,07, 30 : 70 — 0,16, 40 : 60—0, 31, 50 : 50 — 0,44, 60 : 40 — 0,60; хенодезоксихолевой к-ты 10 : 90 — 0,07, 20 : 80 — 0,17, 30 : 70 — 0,29, 40 : 60 — 0,46, 50 : 50 — 0,58, 60 : 40 — 0, 66; дезоксихолевой к-ты 10 : 90 — 0,09, 20 : 80 — 0,21, 30 : : 70 — 0,33, 40 : 60 — 0,50, 50 : 50 — 0,58, 60 : 40—0,66, 70 : 30 — 0,75, 80 : 20 — 0,80. Дезоксихолевые и хенодезоксихолевые к-ты разделяют нисходящим способом за 30 час. смесью I 90 : 10. Их глициновые сопряженные производные разделяются за 36 час. смесью I 40 : 60. Разделение таурохенодезоксихолевой и тауродезоксихолевой к-т достигается за 46 час., нисходящим методом, смесью I 80 : 20. Смесью II 20 : 80 разделяют дезоксихолевую и хенодезоксихолевую к-ты, нисходящим методом, за 30 час. Тауролитохолевую, тауродезоксихолевую и таурохолевую к-ты разделяют восходящим методом, применяя смесь этиленхлорид-бутанол 90 : 10 — 80 : 20 в качестве подвижной фазы. Тауродезоксихолевую и таурохенодезоксихолевую к-ты разделяют за 48 час. нисходящим способом, применяя этиленхлорид-бутанол 95 : 5. Смесь этиленхлорид-гептан-CH_3COOH рекомендуется в тех случаях, когда разделение связано с определением желчных к-т с H_2SO_4.
Э. Н.

4246. Открытие и определение средства для борьбы с вредителями E605 в судебной химии. Деркош, Майер (Über den Nachweis und die Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605 in der gerichtlichen Chemie. Derkosch J., Mayer F. X.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 495—504 (нем.; резюме англ., франц.)

Для открытия *O,n*-нитрофенилового эфира *O,O*-диметил- или *O,O*-диэтилтиофосфорной к-ты содержимое желудка или кровь подвергают отгонке с водяным паром, прибавляя винную к-ту или таннин (эмульгатор при этом не перегоняется). Отгон извлекают эфиром, последний выпаривают, остаток растворяют в спирте и спектрофотометрируют в УФ-области ($\lambda_{макс}$ 273 *мμ*). В дистиллате обнаруживают лишь 0,1 — 0,2 ч. введенного в организм кол-ва; значительная часть яда адсорбируется организмом без омыления и лишь медленно разлагается. Наименьшее определяемое кол-во 0,3 *мг*%. Показано, что при низких конц-иях легче удается исключить путем расчета влияние загрязнений. Эфиры идентифицируют в ИК-области при $>$10 μ.
М. Щ.

4247. Об экстрагировании хинолином красителей из пищевых продуктов и их идентификации хроматографией на окиси алюминия. Мотье, Поттера (De l'extraction des colorants pour denrées alimentaires avec la quinoléine et de leur identification par chromatographie sur plaque d'alumine. Mottier M., Potterat M.), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 1, 46—56 (франц.; резюме англ., нем.)

Для экстрагирования водорастворимых красителей (К) из пищевых продуктов предложен хинолин. Эффективность его проверена для 43 К и превышает эффективность применявшегося для этой цели изоамилового спирта и других р-рителей. Извлечение ведут при pH3 в присутствии ацетатного буферного р-ра (3,5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в воде, добавляют 50 *мл* лед. CH_3COOH и разбавляют до 1 *л*). Предварительной обработкой исследуемого продукта получают его водн. р-р, вытяжку или суспензию, содержащие К (подробности обработки для разных групп пищевых продуктов приведены в таблице). К равным объемам полученной жидкости и буферного р-ра (всего 10—200 *мл*) прибавляют 10—20 *мл* хинолина, перемешивают, центрифугируют, отделяют органич. слой. Перемешиванием и центрифугированием 1 объема р-ра с 3 объемами эфира и 1—2 *мл* воды К переводят в водн. фазу и хроматографируют. Некоторые К при этом частично остаются в органич. слое. Для их извлечения прибавляют небольшое кол-во Al_2O_3, активированной нагреванием в течение 45—60 мин. при 300—500°, взбалтывают, центрифугируют, декантируют жидкость, промывают Al_2O_3 эфиром и высушивают. Жирорастворимые К экстрагируют пентаном и также сорбируют на активированной Al_2O_3: 5*г* окрашенного жира растворяют в 50 *мл* пентана и прибавляют ~0,5*г* Al_2O_3, взбалтывают, декантируют жидкость. Во всех случаях К идентифицируется либо в виде водн. р-ра, либо сорбированный на Al_2O_3. Хроматографирование ведут на тонком слое (0,5 *мм*) активированной Al_2O_3, нанесенной на стеклянную пластинку. Р-ритель — смеси воды, C_2H_5OH и *н*-C_4H_9OH в соотношениях: 10 : 10 : 90; 20 : 20 : 80; 30 : 40 : 70; 40 : 40 : 60; 50 : 50 : 50, а также 80%-ный и 60%-ный C_2H_5OH. Каплю водн. р-ра К (10—30 *μл*) наносят на пластинку и высушивают при 104° в течение ~3 мин. Если К чувствителен к нагреву, то 0,2 или 0,1 *мл* его р-ра смешивают с 0,8—0,9 *г* Al_2O_3, на кончике шпателя наносят окрашенный порошок на пластинку. Аналогично поступают с К, сорбированным из пентана на Al_2O_3. На ту же пластинку наносят подготовленные идентичным образом известные К-эталоны. Нижний край пластинки, наклоненной под углом 15—20°, погружают в р-ритель. Через 20—30 мин. пластинку высушивают и сравнивают полученные пятна и величину R_f с пятнами и R_f эталонов. Открываемые пределы при нанесении капли ~0,1 γ, при смешивании с Al_2O_3 0,5—1 γ. Полученные хроматограммы могут быть фиксированы на пластинке парафином или цетиловым спиртом.
Н. В.

4248. Анализ газойля и масла каталитического крекинга. Чарлет, Ланно, Джонсон (Analysis of gas oil and cycle stock from catalytic cracking. Charlet E. M., Lanneau K. P., Johnson F. B.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 5, 861—871 (англ.)

Метод хроматографии применяли в комбинации с дистилляцией и спектрофотометрией (поглощение в УФ- и ИК-областях). Ароматич. углеводороды отделяли от жирных адсорбцией на силикагеле Дэвисона 28—200 меш. При опытах с тяжелым маслом 175 *мл* пробы разбавляли 350 *мл* *н*-гептана и подавали по каплям на кусок фильтровальной бумаги, положенной на силикагель. Жирные углеводороды вымывали из колонки в течение 2,5 часа ~2500 *мл* *н*-гептана; ароматич. десорбировали ~2500 *мл* ацетона и отгоняли соответственно *н*-гептан и ацетон. Результаты метода воспроизводимы в пределах 1%. Ароматич. фракцию разделяли перегонкой при абс. давл. 0,08—0,15 *мм* рт. ст. на 9 фракций, которые порознь или комбинированно пропускали через колонку активированного Al_2O_3 (*F*-20). К пробе 25 *мл* добавляли 25 *мл* *н*-гептана и подавали жидкость в колонку под давлением; через колонку пропускали ~300 *мл*

н-гептана до резкого изменения показателя преломления вытекающего р-ра. После разбора колонки ароматич. фракцию вымывали ~80 *мл* ацетона, который затем отгоняли. Для измерения поглощения в УФ-области применяли спектрофотометр Бекмана DU с фотоумножителем RCA 1 P28, кювету 10 *мм*; конц-ия в-ва 0,002—0,003 *г/л*; в ИК-области спектрофотометр Перкина—Эльмера с призмой из CaF_2. Всего было изучено 80 фракций, 6—чистого типа: 1) соединения бензольного типа характеризуются широкой полосой в области 270 *мμ*; 2) нафталины имеют пик у 230 *мμ* и широкую полосу при ~285 *мμ*; 3) фенантрены характеризуются пиком у 255 *мμ* и крутым падением у 300 *мμ*; 4) пирены имеют пик вблизи 245 *мμ* и полосы у 325 и 340 *мμ*; 5) хризены, бензофенантрены и бензантрацены имеют основной максимум при ~270 *мμ* и характеризуются резким падением интенсивности при ~300 *мμ*; 6) бензопирены не дают пика; наблюдается резкое понижение при ~290 *мμ*. Для установления структуры 6 указанных типов получены данные об их мол весе, отношении С:Н; анализом в ИК-области установлено кол-во незамещ. ароматич. и алкилированных углеводородов. Полученные данные табулированы. Н. С.

4249. Анализ газогенераторного дегтя. Ёсида, Накагава (發生爐タールの分析に就て. 吉田高年, 中川元吉), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, 5, № 6, 7—11 (япон.)

Различные пробы газогенераторного дегтя исследовали путем центробежной сепарации и экстракцией при помощи толуола и крезола и определяли содержание воды, угольной пыли и остатка после сожжения. Неорганич. компоненты каждой фракции определяли спектроскопич. методом. Во фракции дегтя, отделенной от угольной пыли, подтверждено присутствие ~1% Ge (из расчета на общее кол-во золы).

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 21, 11701. T. Amemiya

См. также: 992Бх; 1001Бх, 1003—1006Бх, 1015Бх, 1016Бх, 1031Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

4250. Микровесы без коромыслового рейтера. Пфундт (Eine Mikrowaage ohne Balkenreiter. Pfundt O.), Mikrochim. acta, 1954, № 5, 539—544 (нем.; резюме англ, франц.)

Описаны микровесы без рейтера для максим. груза 20 *г* типа MPR 5/II и 10 *г* типа MPR 5/1, изготовленные фирмой Сарториус, имеющие механич. устройство для нагрузки весов разновесами 1 *мг* и больше и проекционную шкалу 0—1 *мг*. А. С.

4251. Способ непрерывного взвешивания образцов, нагреваемых при различных режимах. Азаров К. П., Бердова Г. В., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1954, 25, 185—188

Приводится описание установки с весами из спиральной пружины обеспечивающей непрерывное взвешивание и наблюдение за изменением веса пробы, а также проведение нагрева при переменных режимах. Описываются приемы работы на установке. И. К.

4252. Изготовление стеклянных чашечек для кварцевых микровесов. Болдырев В. В., Саковнч Г. В., Яковлев Л. К., Трушкин Н. М., Завод. лаборатория, 1954, 20, № 1, 115

Предложен новый метод изготовления стеклянных чашечек для кварцевых микровесов выдуванием их из трубок диам. 5—6 *мм* в разъемную форму, изготовленную из угля или графита. Метод позволяет изготовлять чашечки цилиндрич. формы диам. 10 и высотой 5 *мм*, весом до 12 *мг*. Ю. Т.

4253. Сцинтилляционный счетчик как измерительный прибор в ядерной физике. Кек (Der Szintillationszähler als Meßinstrument der Kernphysik. Keck Christian), Wiss. Ann., 1955, 4, № 2, 84—101 (нем.)

Кратко изложен принцип действия сцинтилляционного счетчика (СС). Приведена таблица основных характеристик кристаллич. фосфоров. Для антрацена и NaJ(Tl) указаны области энергии, в которых существует пропорциональность между энергией регистрируемых частиц и интенсивностью световых вспышек. Дано краткое описание нескольких типов фотоумножителей. Рассмотрено влияние различных факторов на коэфф. усиления умножителя и разрешающую способность СС. Описано применение СС для регистрации частиц и в качестве спектрометров γ-излучения и нейтронов, а также для измерения очень коротких промежутков времени. Ю. Х.

4254. Увеличение эффективности торцового счетчика Гейгера для γ-лучей. Хоккер, Уилкинсон (Obtaining increased γ-sensitivity in an end-window Geiger tube. Hoecker Frank, Wilkinson Paul N.), Nucleonics, 1953, 11, № 9-64, 66 (англ.)

В ряде случаев для регистрации γ-лучей желательно использование эффективного Г.-М-счетчика торцового типа. Обычные счетчики торцового типа не обладают достаточной чувствительностью к γ-лучам. В счетчике спец. типа торцовое окно имеет диам. ~8 *мм*. Эффективность счетчика может быть увеличена путем наложения на окно счетчика тонкой свинцовой фольги. Толщина ее должна быть выбрана с учетом энергии регистрируемых γ-лучей и тормозной способности окна счетчика. В случае γ-лучей J^{131} оказалось, что максим. увеличение эффективности (в 1,9 раза) имеет место при толщине фольги 125 *мг/см*^{2}. Р. Ф.

4255. γ-Спектрометр с пропорциональным счетчиком. Миллер (Proportional gamma spectrometer. Miller D. G.), Nucleonics, 1955, 13, № 2, 58, 60 (англ.)

Описывается конструкция цилиндрич. счетчика с берилиевым окошком толщиной 0,05 *мм* в стенке цилиндра. Для трех различных смесей (98% Ar + 2% CO_2; 90% Ar + 10% CO_2; 90% Ar + 10% CH_4) приводятся зависимости амплитуды импульса от напряжения на электродах счетчика, а также зависимости величины импульса от энергии γ-кванта. Приводятся спектры γ-излучения, снятые с помощью описанного счетчика. Подобные счетчики удобно применять, например, для анализа рентгеновского или γ-излучения малой энергии (до 100 *кэв*) в присутствии излучения большой энергии. В. Л.

4256. Сцинтилляционный счетчик природного радиоуглерода. I. Счетный метод. Арнолд (Scintillation counting of natural radiocarbon: I. The counting method. Arnold James R.), Science, 1954, 119, № 3083, 155—157 (англ.)

Описаны метод и аппаратура, позволяющие измерять содержание природного C^{14} с точностью ±0,46% в

48 час. (измерения проводились на сцинтилляционном счетчике с усилителем и анализатором). Фотоумножители и образец окружены ртутным экраном, с внутренней стороны поддерживается охлаждение —20°. Использовались умножители типа К1192, характеризующиеся низким шумом при высокой чувствительности, если экран связан с первым динодом. Изменяя высокое напряжение, при постоянном напряжении дискриминатора 7 *в* и ширине канала 60 *в*, можно установить рабочее напряжение, при котором наименьшему фону будет соответствовать наибольшая скорость счета C^{14}. Эта рабочая «балансная точка» характеризуется наилучшей чувствительностью и наибольшей стабильностью. В качестве фосфора используется смесь р-ра 0,4% дефинилоксазола в толуоле, с дифенилгексатриеном. Эта смесь показывает хорошую смешиваемость с различными органич. жидкостями при —20°. Увеличение эффективности фосфора достигается продуванием N_2 или O_2. Л. К.

4257. Спектроскопия гамма-пар с промежуточной фокусировкой изображения. Олбергер (Gamma-ray pair spectroscopy with intermediate-image focusing. Alburger D. E.), Rev. Sci. Instrum. 1954, 25, № 10, 1025 (англ.)

Приводится схема прибора для регистрации пар электрон — позитрон, связанных с γ-излучением высокой энергии. Прибор представляет собой видоизмененную конструкцию Даниеля и Боте (РЖФиз 1955, 4197) с промежуточной фокусировкой электронных пар перед попаданием частиц на детекторы излучения. В. Д.-К.

4258. Международная калибровка нейтронных источников. Хьюз (International neutron-source calibrations. Hughes D. J.), Nucleonics, 1954, 12, № 12, 26—28 (англ.)

Обсуждается возможность международной калибровки нейтронных источников по нескольким, многократно и точно измеренным, источникам, взятым в качестве стандартов. Р. Ф.

4259. Поправка на ограниченную разрешающую способность спектрографа в случае сплошного β-спектра. Фёвре, Юаза (Correction des spectres continus β due au pouvoir de résolution limité du spectrographe. Feuvrais Louis, Yuasa Tosiko m-lle), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 23, 1627—1629 (франц.)

Рассматривается поправка, которую следует ввести для сплошного β-спектра вследствие конечной разрешающей способности спектрографа. Принято, что монохроматич. линии соответствует гауссово распределение. Расчеты в случае спектрографа с толстой магнитной линзой и разрешающей способностью 3% показывают, что поправка пренебрежимо мала для всего спектра, за исключением верхней границы. Р. Ф.

4260. Просчеты, обусловленные конечным разрешающим временем счетчиков и триггерных схем. Деймон, Уинтерс (Resolution losses in counters and trigger circuits. Damon Paul E., Winters Paul N.), Nucleonics, 1954, 12, № 36—39 (англ.)

Авторы приводят теорию потерь счета для схемы, которая во время своего восстановления не может быть вновь приведена в действие и разрешающее время которой не зависит от скорости счета. Разбираются 3 случая: $T_1 > T_2$; $T_1 < T_2 \leqslant 2T_1$; $T_2 > 2T_1$ (T_1 и T_2 — мертвые времена счетчика и измерительной цепи соответственно). Результаты вычислений потерь счета совпадают с экспериментально наблюдаемыми для случая $T_2 \gg T_1$ вплоть до 99% потерь. Л. Э.

4261. Метод быстрого получения спектрограмм ядерного магнитного резонанса. Тейлор (A rapid method of obtaining nuclear magnetic resonance spectrograms. Taylor K.), Nature, 1953, 172, № 4381, 722—723 (англ.)

Описан способ быстрого получения спектрограммы ядерного магнитного резонанса, являющийся видоизменением обычного метода модуляции постоянного магнитного поля. Постоянное магнитное поле изменялось по линейному закону со скоростью 100—1000 *гс/сек*. Это достигалось коротким замыканием сопротивления в цепи электромагнита. Частота переменного поля $3 \cdot 10^6$ *гц*. Сигнал подавался на вертикальные пластины осциллографа, напряжение развертки на горизонтальных пластинах изменялось также линейно. На экране наблюдались дисперсионные кривые. Приведены осциллограммы квадрупольного расщепления резонансной линии Al^{27} в монокристалле синтетич. сапфира, линия Na^{23} в монокристалле нитрата натрия, и спектр р-ра бромида натрия. К. В.

4262. Компенсационная система для инфракрасной спектрофотометрии. Ричардсон, Фаулер, Кофман (An intensity-compensating system for infrared spectrophotometry. Richardson H. M., Fowler R. G., Coffman M. L.), J. Opt. Soc. America, 1953, 43, № 10, 873—876 (англ.)

Свет от выходной щели ИК-источника разделяется на два пучка: один проходит через исследуемый образец, а второй—через вращающиеся дисковые диаграммы. Последние представляют собой два диска с вырезанными в противоположных сторонах 90° секторами. Диски вращаются двумя независимыми моторами переменного тока. Оба пучка попадают на приемник через вращающееся секторное зеркало, вследствие чего приемник воспринимает пучки последовательно. Переменный сигнал усиливается и после выпрямления и фильтрации создает постоянное смещение на сетке лампы фазосдвигающей схемы, которая через усилитель мощности управляет фазой одного из моторов двухдисковой диафрагмы. Таким образом, различие интенсивностей пучков изменяет относительное положение дисковых диафрагм. Вспомогательный пучок видимого света, проходящий через те же диафрагмы, падает на фотоэлемент и регистрирует взаимное расположение диафрагм. Результаты фиксируются на ленте самописца в виде зависимости пропускаемости образца от длины волны. Приведена схема фазосдвигающей цепи, а также схема, преобразующая переменную длительность импульсов света вспомогательного пучка в переменную амплитуду. Отмечаются преимущества описанной схемы перед существующими. К. Г.

4263. Новая микрокювета для инфракрасной спектрометрии. Дейвисон (New infrared microcell. Davison W. H. T.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 3, 227 (англ.)

Описана новая конструкция микрокюветы для ИК-спектрометрии, представляющая собой 2 диска из каменной соли, сложенные вместе. На поверхности одного из дисков вырезан замкнутый канал с вертикальными стенками и плоским дном. Слой исследуемой жидкости при помощи капилляра наносится на ограниченную каналом поверхность, площадь которой у различных образцов колеблется в пределах 0,1—0,65 *см*². Желаемая толщина слоя исследуемой жидкости (от 1 до 10 μ) достигается установкой между дисками прокладок или снятием слоя каменной соли с рабочей поверхности диска, ограниченной каналом, при помощи резца или путем растворения спиртом. Ю. Т.

4264. Линии равной плотности в их применении для спектрофотометрии. Лау (Die Äquidensiten in der Verwendung für spektroskopische Photometrie. Lau E.), Exptl. Techn. Phys., 1953, 1, № 4/5, 199—201 (нем.)

Разработан метод двумерного фотометрирования фотографич. изображений. Линии равного почернения для данного изображения могут быть получены фотографич. методом (РЖФиз, 1955, 12511) путем наложения негатива на позитив. При этом наибольшую про-

зрачность имеют места с совершенно определенной степенью почернения. (Метод также может быть применен, если использовать эффект Сабатье.) Этот простой способ может быть применен и для получения кривых, аналогичных обычным в спектрофотометрии кривым почернения. Для этого обычную одномерную спектрофотограмму нужно преобразовать в двумерную. Последнее может быть осуществлено путем растягивания изображения спектра при его фотоувеличении в направлении высоты щели с помощью цилиндрич. линзы и наложения серого клина в плоскости изображения.

В. Д.-К.

4265. **Приготовление прессованных дисков из очищенного хлористого натрия с заключенными в них твердыми образцами для инфракрасной спектрометрии. Хейлс, Кинастон** (The preparation of pressed discs of purified potassium chloride containing solid samples for infrared spectrometry. Hales J.L., Kynaston W.), Analyst, 1954, **79**, № 944, 702—706 (англ.)

Для получения ИК-спектров твердых тел использован метод прессования в таблетки или ленты тщательно измельченных порошков исследуемых в-в с чистым NaCl. Чистый NaCl получали осаждением кристаллов из смеси его насыщ. водн. р-ра и конц. HCl с последующей просушкой под вакуумом и многократным прокаливанием при т-рах 120—450°. В конечной стадии поглощение остатками HCl в области 3—5,5 и 8—10,5 μ не превышало 1% для таблеток, толщиной 1 *мм*, а поглощение воды при 2,90 и 6,05 μ при этом не превышало соответственно 11 и 3%. Для дозировки исследуемого порошка использовали торзионные микровесы, изготовленные на основе механизма обычного чувствительного миллиамперметра. Взвешиваемый образец нагружал стрелку миллиамперметра, которую затем пропусканием тока через рамку возвращали в исходное положение. Вес образца отсчитывали по величине этого тока. Ошибка при взвешивании образцов весом 0,3—3 *мг* не превышала 0,007 *мг*. Воспроизводимость значения оптич. плотности, полученная с дисками, приготовленными описанным способом, не ниже 3%.

В. Д.-К.

4266. **Поляризация инфракрасного излучения и измерение показателя преломления селена. Баршевиц, Анри** (Polarisation du rayonnement infrarouge et mesure de l'indice du sélénium. Barchewitz P., Henry L.), J. Phys. et radium, 1954, **15**, № 7-9, 639—640 (франц.)

Описаны два селеновых поляризатора для ИК-излучения. Поляризатор, в котором используется отраженный под углом Брюстера луч, поляризует свет селеновой пленкой толщиной ~30 μ, напыленной под вакуумом на подложку из каменной соли, предварительно отожженную и отполированную, что делает поляризатор нечувствительным к атмосферной влаге. Использованием каменной соли устраняются селективность отражения и деполяризация света, отраженного от задней поверхности пленки, вплоть до $\lambda = 60$ μ. Два дополнительных зеркала позволяют совместить оси падающего и поляризованного пучков, причем одно из них может быть использовано для вторичной поляризации света. Максимальное сечение пучка 25 × 25 *мм*², поляризация $P = 0{,}997$, прозрачность $T = 0{,}22$ (в области $\lambda = 1 \div 40$ μ). Поляризующие свойства сохраняются в течение 1 года. Поляризатор, работающий на пропускание, состоит из стопы селеновых пленок толщиной 3 ÷ 8 μ, наклоненных к оси пучка под углом Брюстера (68,5°). Селен нанесен напылением на пленки из коллодия толщиной ~500 A. Последние получаются на поверхности воды из р-ра нитроклетчатки в спиртоэфире методом испарения р-рителя. В области $\lambda = 1 - 15$ μ поляризатор имеет $P = 0{,}99 \div 1$, $T = 0{,}97$, за исключением участков ~3,5 и 7,8 μ, где наблюдается несколько бо́льшая деполяризация и уменьшение прозрачности. В области $\lambda = 15 - 37$ μ $P = 0{,}97$, $T = 0{,}95$. Интерференционным методом измерен показатель преломления n селена для $\lambda = 5 - 15$ μ. В этом интервале n меняется от 2,42 ± ± 0,02 до 2,38 ± 0,02 для свежей пленки. С течением времени n несколько возрастает (за 60 час. на 0,04), что связывается с аллотропич. превращением селена.

Л. Р.

4267. **Метод весовой пипетки для приготовления газовых стандартов спирта и эфира для инфракрасной спектроскопии. Пристера, Кастелли** (Weighing pipet method for preparing infrared gas standarts for ether and alcohol. Pristera Frank, Castelli Alexander), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 457—459 (англ.)

Для приготовления эталонов воздуха с различным содержанием паров эфира или спирта, требующихся для ИК-спектроскопии, использована весовая пипетка. Предварительно взвешенную пипетку заполняют ~1 *мл* эфира или спирта, кол-во которых находят после запаивания пипетки по привесу. Заполненную и запаянную пипетку вводят внутрь газовой кюветы ИК-спектрометра и разбивают с помощью нагретого (~50°) стержня, вводимого в кювету через маленькое отверстие и извлекаемого через ~1 мин. (отверстие после этого закрывают). Через ~½ часа жидкость полностью испаряется, и газовый стандарт может быть использован при снятии ИК-спектров. Результаты испытаний метода, основанные на измерениях ИК-поглощения при 6,9 и 8,0 μ, показали его удовлетворительную точность.

В. Д.-К.

4268. **Влияние ширины щели. Бродерсен** (Slit-width effects. Brodersen Svend), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 1, 22—25 (англ.)

Рассмотрено влияние конечной ширины щели спектрального прибора на наблюдаемый контур линий поглощения и испускания, а также на сплошной спектр поглощения. В основе расчета лежит предположение о треугольной аппаратной функции: $z = s_g^2 / s_{эфф} \cdot (1 - |\nu_1 - \nu| / s_{эфф})$ для $|\nu_1 - \nu| \leqslant s_{эфф}$ и $z = 0$ при $|\nu_1 - \nu| > s_{эфф}$, где s_g — геометрич. ширина щелей, ν_1 — частота, заданная монохроматором, а $s_{эфф}$ — (эффективная ширина щели) определяется ур-нием: $s_{эфф}^2 = s_g^2 + s_0^2$, где s_0 — функция частоты, характерная для данного спектрального прибора. При этих предположениях для линий испускания или поглощения, имеющих гаусовский контур и полуширину l, наблюдаемая полуширина L может быть найдена из ур-ния: $L^2 = l^2 + s_0^2 + s_g^2$. При поглощении этот результат годится лишь для небольших оптич. плотностей D, для которых справедливо приближение: $10^{-D} = 1 - 2{,}30\,D$. Математич. трудности мешают найти общее выражение, верное и для больших D. Показано, что законы Ламберта — Беера для полученного экспериментально коэфф. поглощения, как правило, не выполняются. Для сплошного спектра поглощения расчет произведен для случая, часто встречающегося на практике, когда $\lg D$ как функция ν в *см*⁻¹, в пределах $2s_{эфф}$, представляется прямой линией. В этом случае закон Ламберта — Беера выполняется практически при $s_{эфф}$ вплоть до 50 *см*$^{-1}$, а при D, близких к 0,43, и при гораздо больших $s_{эфф}$ функцию s_0 предлагается определять экспериментально, наблюдая расширение спектральных линий по мере увеличения s_g. Величиной l часто можно пренебречь по сравнению с s_g. В противном случае ее сле-

дует оценивать с помощью прибора высокой разрешающей силы. М. Б.

4269. **Исследование источников света для спектрального анализа. Генератор искрового разряда с электронным управлением. Бардоц** (Untersuchungen über Lichtquellen für Spektralanalyse. Ein Elektronisch Gesteuerter Funkenerzeuger. Bardócz A.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1954, 4, № 2, 91—120 (нем.; резюме русс.)

Обзор различных генераторов электрич. разрядов, применяемых для спектрального анализа. В. Д.-К.

4270. **Фильтры для выделения узких участков в видимой и близких к ней областях спектра. Уитроу, Прайс** (Filters for the isolation of narrow regions in the visible and near-visible spectrum. Withrow Robert B., Price Leonard), Plant Physiol., 1953, 28, № 1, 105—114 (англ.)

Описана лабор. техника изготовления желатиновых фильтров (Ф) большой площади (60 $см^2$). Приведены кривые пропускания света окрашенными Ф и Ф из р-ров $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Указан способ использования систем Ф, выделяющих относительно узкие участки видимого спектра и близких к нему УФ- и ИК-областей. В. П.

4271. **Новые специальные пластинки фабрики AGFA Wolfen для спектров комбинационного рассеяния. Мор** (Neue Spezialplatten der Filmfabrik AGFA Wolfen für die Raman-Spektroskopie. Mohr H.), Exptl. Techn. Phys., 1953, 1, № 4/5, 201—205 (нем.)

Почернение пластинки связано с интенсивностью действующего света и временем освещения следующей зависимостью: $S = \lg It^p$, где S — почернение пластинки, I — интенсивность света, t — время освещения, p — постоянная, которая обычно меньше единицы. Из этой зависимости следует, что повысить чувствительность пластинки можно путем увеличения коэфф. p. На этой основе создан новый тип пластинок для исследования спектров комб. расс. (Raman-Platte orthochrom и Raman-Platte panchrom). Первые чувствительны в области до 600 $m\mu$, вторые — до 680 $m\mu$. Употребление этих пластинок уменьшает время экспозиции в 6—8 раз, а для длительных экспозиций и больше по сравнению с обычно применявшимися пластинками Fluorapidplatte, Spectral rot rapid и Spectral rot extra hart. Зернистость пластинок при повышении чувствительности не увеличивается. О. С.

4272. **Спектроскопия комбинационного рассеяния газов с большой разрешающей способностью. Камминг, Стансбери, Уэлш** (Spectroscopie Raman des gaz à grande résolution. Cumming C., Stansbury E. J., Welsh H. L.), J. Phys. et radium, 1954, 15, № 7—8—9, 615—616 (франц.)

Рассмотрены пути усовершенствования спектроскопии комб. расс. газов. Интенсивность возбуждающего света от ртутных ламп может быть повышена увеличением силы проходящего через них тока, благодаря охлаждению не только электродов, но всего корпуса ламп. Световой поток может быть увеличен системой из четырех вогнутых зеркал, установленных на концах рассеивающей трубки. Щель спектрографа располагается в промежутке между двумя передними зеркалами и находится в фокальной плоскости задних зеркал. В эксперим. установке авторов использовались две лампы из стекла «Пирекс» длиной 150 *см*, работающие при 30 *а*. Рассеивающая трубка имела длину 150 *см*, диам. 8 *см*, на концах ее крепились зеркала, а все устройство окружали экраны с отражающей поверхностью из MgO. Для работы в УФ-области применялись лампы и сосуд из кварца длиной 100 *см*, диам. 3,3 *см*. Все устройство позволяло увеличить интенсивность рассеянного света в 15 раз в видимой и в 6 раз — в УФ-областях спектра и работать на спектрографах Литтрова с линейной дисперсией 10,5 $см^{-1}/мм$ в видимой и 27 $см^{-1}/мм$ в УФ-областях. Вращательный спектр O_2 при давлении 4 *атм* получался на установке за 20 мин. Предложенная методика может быть использована при исследованиях зависимости ширины линий от давления газа, изучении тонкой структуры полос и т. п. Ю. Е.

4273. **Интерферометрический метод определения дисперсии жидких и твердых веществ. Шкляревский И. Н., Милославский В. К.,** Ж. техн. физики, 1954, 24, № 8, 1387—1391

Описывается интерферометрич. метод измерения дисперсии жидких и твердых в-в, разработанный авторами. Точность измерения показателя преломления этим методом ограничивается четвертым десятичным знаком. Достоинства метода: 1) простота; 2) измерение дисперсионной кривой производится в течение нескольких минут; 3) для проведения измерения требуется очень малое количество жидкости — 0,25 капли; 4) величина показателя преломления исследуемых в-в не ограничивается. Определение дисперсии производится с помощью так называемых обостренных интерференционных линий равного хроматич. порядка. Основной частью прибора являются две интерферометрич. стеклянные пластины, образующие клинообразный зазор, ширину которого можно плавно менять с помощью микрометрич. винта. В этот зазор помещается изучаемое в-во. Внутренние поверхности пластин покрыты полупрозрачными слоями алюминия. Интерференционная картина, возникающая в зазоре, проектируется линзой на щель спектроскопа (использовался монохроматор УМ-2), причем ребро клина и щель должны быть параллельны. Для измерения дисперсии нужно сначала установить острие указателя спектроскопа на длину волны λ_0, для которой показатель преломления μ_0 известен. Затем плавным перемещением интерферометрич. пластин линия m-го порядка совмещается с острием указателя, после чего измеряются длины волн остальных линий равного хроматич. порядка. Показатель преломления μ_i, соответствующий длине волны λ_i, находится по ф-ле $\mu_i = \mu_0 [(m + i)\lambda_i / m\lambda_0]$, где $i = \pm 1, 2, \ldots k$. Приведены кривые дисперсии нескольких в-в и в том числе поглощающих жидкостей, полученные с помощью описанного метода. Авторы указывают, что в случае поглощающих жидкостей данный метод при той же точности измерения значительно проще других. Т. М.

4274. **О некоторых способах использования резонансной полости в парамагнитном резонансе. Иберсфельд** (Sur quelques modes d'utilisation des cavités résonnantes en résonance paramagnétique. Uebersfeld Jean), J. phys. et radium, 1955, 16, № 1, 78—79 (франц.)

Рассмотрена нагруженная парамагнетиком резонансная полость, связанная с волноводом. С помощью эквивалентной схемы установлена связь между коэфф. отражения и характеристиками полости (добротность, коэфф. связи, коэфф. заполнения) и в-ва (мнимая и действительная части восприимчивости). Найдены условия, при которых чувствительность на поглощение максимальна, а также условия, при которых производятся наиболее правильные измерения дисперсии и поглощения. Л. Ш.

4275. **Быстрый цифровой вычислитель для суммирования рядов Фурье. Робертсон** (A fast digital computer for Fourier operations. Robertson J., Monteath), Acta crystallogr., 1954, 7, № 12, 817—822 (англ.)

Описывается счетная машина для вычисления одно-, двух и трехмерных рядов электронной плотности, представленных в виде выражений типа: $\Sigma F \cos 2\pi hx / a$;

$\Sigma F \sin 2\pi hx/a$. Машина построена по аналогии с числовыми полосками (штрипсами), употребляемыми в структурном анализе. Большая скорость действия машины (~6000 об/мин) обеспечивает высокую скорость суммирования. Д. Х.

4276. **Недорогие рентгеновские детекторы. Арндт** (Inexpensive X-ray detectors. Arndt U. W.), J. Scient. Instrum., 1954, 31, № 5, 192—193 (англ.)

Описывается способ измерения интенсивности рентгеновских лучей Г.-М. счетчиком с применением высоковольтной сухой батареи и зеркального гальванометра. Высокое напряжение подается на счетчик через сопротивление 5 *мом*. При скорости счета 100 имп/сек сила тока составляет ~0,1*μа*, при этом отклонения гальванометра при скорости счета до 1000 имп/сек линейны (с точностью до нескольких процентов). При измерении больших интенсивностей следует включать напряжение ниже гейгеровского, при этом показания гальванометра линейны до 100 000 имп/сек. Длина катода счетчика 10 *см*, диам. 2 *см*, диаметр проволоки 0,1 *мм*. Наполнителями служат аргон и этиловый спирт. М. У.

4277. **Применение рентгеновского диффрактометра с гейгеровским счетчиком для высокотемпературных исследований. Кьотти** (Adaptation of a Geiger-counter x-ray diffractometer for high-temperature investigations. Chiotti P.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 7, 683—688 (англ.)

Описано спец. приспособление [вакуумная коробка, нагреватель и держатель образцов] к спектрометру Норелко, позволяющее регистрировать рентгеновскую диффракционную картину при т-ре до 1600° и вакууме порядка 10^{-5} — 10^{-6} *мм*. Танталовый нагревательный элемент окружен тремя танталовыми же экранами. В экранах имеются вырезы для первичного и «отраженных» лучей. Размер образца 5 × 8 × 80 *мм*. Малые образцы вставляются в спец. держатель из графита. В тех случаях, когда графит взаимодействует с исследуемым в-вом, употребляется прослойка из карбида тантала или из металлич. тантала. Вакуумная коробка имеет окошко для прохода рентгеновских лучей, закрытое алюминиевой фольгой. Вакуумные уплотнения — резина и частично пицеин Apiezon wax W. Мощность, потребляемая нагревателем при т-ре 1600° — 900 *вт*. Смена образца ~10 мин. Измерения т-ры до 900° термопарой, от 800° и выше — оптическим пирометром. Скорости записи на самописце 2 и ½° в 1 мин. Несмотря на большую площадь образца, исследование крупнокристаллич. образцов затруднено. Автор отмечает значительное влияние величины зерна, наблюдавшееся для тория, титана и циркония после нагрева до 1500°. Приведены примеры записи для тантала при т-ре 1430°. М. У.

4278. **Острофокусная импульсная рентгеновская трубка. Крискуоло, О'Коннор** (The development of a fine-focus flash X-ray tube. Criscuolo E. L., O'Connor D. T.), Rev. Scient. Instrum., 1953, 24, № 10, 944—948 (англ.)

Рассматриваются причины, вызывающие нерезкость изображений на рентгенограммах. Показано, что при импульсной рентгенографии основной причиной нерезкости рентгенограммы являются большие размеры фокуса. Так, в слэковской трубке (WL = 389) площадь фокусного пятна порядка 200 *мм*². Движение объекта со скоростями >7500 *м/сек* мало влияет на резкость изображения. Описана отпаянная трубка с эффективной площадью фокуса ~1 *мм*², работающая при напряжении порядка 100 *кв*. Анодом трубки является 30° W-конус, катодом служат 2 тонких Та-диска, расположенных на расстоянии ~0,5 *мм* один от другого и имеющих в центре отверстия, в которые входит острие конуса анода. Плоскость дисков перпендикулярна оси конуса анода. Отверстия в дисках имеют острые грани, поэтому уже при 30 *кв* наступает холодная эмиссия. Электроны движутся в плоскости, перпендикулярной оси конуса анода. Катод имеет спец. форму двух цилиндров, защищающую стеклянную оболочку трубки от загрязнений испаренным W. Даже после 100 импульсов трубка имеет весьма малое загрязнение W. Указана методика откачки трубки. М. У.

4279. **Воспроизводимость изготовления твердых образцов соединений Cl^{36} для измерений радиоактивности. Соренсен** (Reproducibility of mounting of solid samples of chlorine-36 compounds for radioactivity measurements. Sorensen Poul), Analyt. Chem., 1955, 27, № 3, 391—392 (англ.)

Исследован разброс результатов при измерении радиоактивных образцов соединений Cl^{36} приготовленных 3 операторами различной квалификации. Образцы изготовляли путем равномерного нанесения навесок в 50 ± 5 *мг* кристаллич. в-в с различными физ. свойствами, содержащих радиоактивный Cl^{36} на Al-пластинки диам. 14 *мм*, толщиной 2 *мм*. Активность образцов составляла 1000—2000 имп/мин на 50 *мг*. Для каждого образца было сделано по ~20 000 отсчетов, т. е. относительная активность была определена со статистич. погрешностью счета 0,61%. Рассчитывают относительную активность образца; исправленную активность рассчитывали по ф-ле: $a_{50} = (50a_x / x) + (x - 5) \cdot 0{,}0060$, где a_x — относительная активность образца (*x мг*), a_{50} — относительная активность образца, исправленная из расчета на вес образца 50 *мг*. Последний член выражения является поправкой на собственное поглощение излучения в слое. Найдено, что единичное определение активности дает среднеквадратичную погрешность 0,79%. Малое отклонение от статистич. погрешности счета показывает, что другие факторы не оказывают серьезного влияния при счете. В. Д.

4280. **Масс-спектрометр для очень точных определений изотопного отношения. Уанлесс, Тод** (A mass spectrometer for high precision isotope ratio determinations. Wanless R. K., Thode H. G.), J. Scient. Instrum., 1953, 30, № 11, 395—398 (англ.)

Описано видоизменение обычного масс-спектрометра для точного определения изотопного отношения. Прибор подобен масс-спектрометру Юри и др. (Urey H. C. and others, Rev. Scient. Instrum., 1950, 21, 724). Ионный источник типа Нира 1947 г., упрощенный, ширина выходной щели 0,25 *мм*. Коллекторная система рассчитана для приема на два коллектора ионов с массами 64 ($S^{32}O^{16}O^{16}$) и 66 ($S^{34}O^{16}O^{16}$). Одна из двух коллекторных щелей, на которую пучок точно сфокусирован, имеет ширину 1 *мм*. Другая щель, на которую попадает уже несколько расходящийся пучок, имеет ширину 2 *мм*. Исследуемый газ и эталон подаются в ионный источник попеременно через два Ni-капилляра внутренним диам. 0,17 и длиной 350 *мм*, нужная скорость натекания через которые достигается их сплющиванием. Попеременная подача газов, вытекающих из капилляров, осуществляется с помощью двух магнитных кранов двойного действия. Два электрометрич. усилителя включены по компенсационной схеме, в качестве нуль-прибора используется автопотенциометр. Разница показаний последнего при впуске эталона исследуемого образца является мерой изотопного отношения. Воспроизводимость результатов ±0,02%. В. Т.

4281. **Применение сверхвысоких частот к химическим процессам. Марин-Горрис, Монтуль-Масип** (Sobre la aplication de frecuencias ultraelevadas a procesos quimicos Marín Górriz A., Montull Masip F.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, B50, № 11, 909—910 (исп.)

Описано применение ВЧ-установки, состоящей из двух генераторов с частотой ~380 *Мгц*, смесителя с максим. частотой биений 150 *кгц* и регистрирующего частотомера с линейной шкалой на 200 *кгц*, для объемного определения HCl, NaCl и H_2O_2 в р-рах с высокой степенью точности. В. Щ.

4282. **Физические основы импульсного метода исследования распространения ультразвуковых колебаний. Яковлев В. Ф.** В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества, М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 79—100

Рассматриваются общие вопросы измерений импульсным методом при отсутствии дисперсии. Вычисляются возможные относительные ошибки в измерении скорости и поглощения ультразвука импульсным методом и указываются требования, предъявляемые к отдельным узлам соответствующих установок: измерительной камеры, кварцедержателю, кварцевой кристаллич. пластинке, генератору, приемнику, осциллографу. Описывается видоизменение импульсного метода, при котором расстояние между кварцем и рефлектором поддерживается неизменным, и приводятся результаты измерения этим способом коэфф. поглощения (КП) ультразвука в бромбензоле. В интервале от 4 до 43° величина КП линейно возрастает с ростом т-ры. Описанный метод особенно удобен в тех случаях, когда требуется герметизация рабочего сосуда или когда перемещение рефлектора затруднено (затвердевание в-ва). Б. К.

4283. **Прибор для экспериментального исследования в области высоких давлений и высоких температур. Луфт-Зураковский** (An apparatus for the experimental exploration of the high temperature-high pressure region. Luft-Zurakowski Ludwig), Trans. Kansas Acad. Sci., 1953, **56**, № 3, 382—386 (англ.)

Описан прибор для эксперим. определения отношения P, V и T газов при т-рах до 1000° и давл. до 1000 *атм*, состоящий из стальной бомбы (СБ), внутри которой помещена вторая бомба (ВБ), имеющая электрич. нагреватель и теплоизоляцию. СБ и ВБ соединяются затвором из расплавленного металла, служащего одновременно индикатором разности давлений в них. Исследуемый газ вводится в СБ; одновременно в ВБ создается соответствующее противодавление. Давление и т-ра исследуемого газа измеряются термопарой, опущенной в СБ, и манометром на наружной бомбе. Ю. Т.

4284. **Определение упругости пара динамическим методом при небольших количествах жидкости. Торопов А. П., Никонович Г. В.,** Докл. АН УзССР, 1955, № 3, 23—25 (резюме узб.)

См. реф. 4285.

4285. **Прибор для определения давления насыщенного пара динамическим методом для малых количеств жидкости. Торопов А. П., Никонович Г. В.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 615—619

Описан прибор для определения давления пара индивидуальных в-в и гомог. смесей. Кол-во жидкости, необходимое для опыта, не превышает 4,5 *мл*. Продолжительность опыта 30 мин. Т-ра жидкости не более чем на 0,1° ниже т-ры термостата. Исследование системы 1,2-дихлорэтан — этиловый спирт показало хорошее совпадение с литературными данными. В. Ф.

4286. **Автоматическое измерение удельной теплоемкости. Хироне, Маэда, Цубокава, Цуя** (The automatic measurement of specific heat. Hirone T., Maeda S., Tsubokawa I., Tsuya N.), Engrs' Digest, 1954, **15**, № 6, 239—240 (англ.)

Описана установка для автоматич. измерения и записи уд. теплоемкости c_p сплавов и других соединений и ее температурной зависимости. Приведена общая схема установки и конструкция вакуумного адиабатич. калориметра типа Сайкса (Sykes C., Proc. Roy. Soc., 1935, **A148**, 422). Авторы полагают, что по скорости измерений описанный метод превосходит прочие, не уступая им в точности определений c_p. Указано, что метод непригоден для точных определений скрытых теплот. Исследуемый образец (О) помещается внутри нагреваемой с постоянной скоростью камеры (К). Дифференциальная термопара, измеряющая разность т-р между О и К, включена в цепь гальванометра, отбрасывающего зайчик на фотоэлемент. Фототок фотоэлемента после усиления непосредственно используется для нагрева О, т-ра которого таким образом автоматич. поддерживается равной т-ре К. Ток нагревателя регистрируется самописцем. Т-ра О измеряется с помощью другого самописца. Постоянная скорость нагрева К обеспечивается применением схемы, аналогичной использованной для регулировки нагрева О и управляемой разбалансировкой между э.д.с. термопары, измеряющей т-ру К, и э. д. с., снимаемой с вращающегося с постоянной скоростью потенциометра. И. С.

4287. **Новый вискозиметр для непрерывного определения вязкости жидкости. Ташпулатов Х.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 612—613

Описан прибор для непрерывного определения вязкости жидкости, состоящий из основной трубы, через которую насосом при постоянном расходе прокачивается исследуемая жидкость, предварительно проходящая через теплообменник. К основной трубе присоединены 2 пьезометрические трубки, шкала которых предварительно проградуирована по жидкости с известной вязкостью и при непрерывной работе насоса показывает абсолютное значение вязкости. Для обеспечения постоянства т-р прибор помещен в термостат, снабженный подогревателем. Приведена схема приспособления прибора для автоматич. контроля вязкости. Ю. Т.

4288. **Простой электромагнитный микровискозиметр для полупрозрачных жидкостей. Харт** (A simple electromagnetic microviscometer for semi-transparent liquids. Hart J.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 5, 182—184 (англ.)

Стеклянная трубка длиной 1,2 *см*, с внутренним диам. 2,0 *мм* зажата в струбцинке из упругой бронзовой полоски, на концах которой имеются конусы, входящие в просвет трубки и закрывающие ее. Трубка установлена вертикально под полюсом электромагнита перед экраном из матового стекла с нанесенной шкалой, на который проектируется изображение трубки, увеличенное в 4 раза. Стальной шарик диам. 0,4 *мм* помещают в трубку и измеряют время его поднятия (5—20 сек.) при включении электромагнита. Вискозиметр пригоден для жидкостей с вязкостью 100—1000 *пуаз*. К. Г.

4289. **Измерение, контроль и непрерывная регистрация вязкости жидкостей. Ультразвуковой вискозиметр Жобена и Ивона. Фуше** (Mesure, contrôle et enrégistrement continu de la viscosité des fluides. Viscosimètre ultra-viscoson de Jobin et Jvon. Fouché R.), Chim. analyt., 1955, **37**, № 2, 56—57 (франц.)

Описан вискозиметр, принцип работы которого основан на затухании ультразвуковых колебаний в жидкости. Металлич. зонд, помещенный в испытуемую жидкость, снабжен на конце стальным лезвием длиной 50 *мм*, шириной 3,5 *мм* и толщиной 0,2 *мм*. Лезвие подвергается действию магнитных импульсов, даваемых обмоткой внутри зонда. Эти импульсы вызывают в лезвиях магнитострикционные продольные колебания частотой 28 000 *гц*. Волны, вызываемые внутри жидкости колебаниями лезвия зонда, затухают пропорционально вязкости жидкости. Связь между затуханием и вязкостью автоматически переводится в показаниях стрелки электронного индикатора. Шкала

индикатора градуирована от 0 до 50 *спуаз г/см*³, но пределы измерения могут быть увеличены при помощи коммутатора в 10, 100 и 1000 раз. Два варианта этого прибора имеют следующие пределы измерения: 0—5, 0—50, 0—500, 0—5000 *спуаз г/см*³ или 0—500, 0—5000, 0—50 000, 0—500 000 *спуаз г/см*³. Электронный индикатор является одновременно источником питания зонда. Питание прибора требует 100 *вт* и 100—240 *в* при 50—60 периодах. Точность ультразвукового вискозиметра $\pm 2\%$ до 1000 *спуаз* и $\pm 5\%$ свыше этой величины. Воспроизводимость результатов во всех случаях лучше $\pm 2\%$. Область применения прибора по давлению до 50 *атм* и по т-ре 120—+360°. Прибор может применяться для коррозионных и взрывчатых жидкостей. Миним. кол-во жидкости, необходимое для работы прибора, ~2 *см*³. В случае изменения в известных пределах т-ры испытуемой жидкости вискозиметр может быть связан с корректором, состоящим из термометра сопротивления, помещаемого вблизи лезвия зонда. Корректор т-ры автоматически переводит показания вязкости к произвольно заданной т-ре. С. Д.

4290. О конденсационном психрометре. Качурин Л. Г., Метеорол. и гидрология, 1955, № 2, 41—42

Подвергнута критике методич. основа психрометра Кирюхина (Метеорол. и гидрология, 1946, № 4), который предложил смачивать батист психрометра р-рами солей. Автор утверждает, что ф-ла Кирюхина является ошибочной, а принцип конденсационного психрометра необоснованным. Ю. Т.

4291. Прибор для определения электропроводности. Воробьев Н. И., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 499—500

Описана конструкция стеклянного прибора для определения электропроводности р-ров с конц-ией солей 1—0,001 н. по ранее предложенному принципу (РЖХим, 1954, 21513). Прибор состоит из двух сосудов с электродами, соединенных двумя сифонами, один из которых снабжен прерывателем контакта. Это дает возможность измерять сопротивление р-ра при одном и двух включенных сифонах и таким образом исключать влияние положения электродов, сопротивления жидкости в сосудах и других факторов на результат измерения. Отклонения отдельных измерений не превышают 0,2—0,3%. С. Ж.

4292. Заметка о сравнении нормальных элементов Вестона. Уоррелл (Note on the comparison of Weston cells. Worrell Francis T.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 5, 295—297 (англ.)

Описана потенциометрич. схема, предназначенная для измерения разности э.д.с. двух подлежащих сравнению нормальных элементов Вестона (в отличие от обычных схем, дающих значение отношения обеих э.д.с.). Оба сравниваемых элемента включаются последовательно, навстречу друг другу. Точность измерения ~5*μв*. И. З.

4293. Сорбированные газы и высоковакуумные системы.— (Sorbed gases and high-vacuum systems.—), Nucleonics, 1953, **11**, № 2, 37 (англ.)

Проведены измерения проницаемости газа через Al-отливки двумя способами: а) одна сторона отливки находится в вакууме, а другая на воздухе под атмосферным давлением; при этом обнаружено натекание $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ *л/см*² *час*; b) воздух заменен He; в этом случае гелиевый течеискатель натекания не обнаружил. Таким образом, кажущаяся течь, обнаруженная в первом случае, обусловлена выделением оклюдированных, абсорбированных и адсорбированных газов, поглощенных отливкой во время литья и пребывания на воздухе. С. Ф.

4294. Некоторое улучшение стеклянной аппаратуры. Мак (Some glass apparatus improvements. Mack Arthur D.), Science, 1955, **121**, № 3133, 66—67 (англ.)

Описаны конструкции контейнеров для твердых адсорбентов, представляющие собой стеклянные трубки со впаянными в них дисками из пористого стекла. Диски обеспечивают легкий доступ газа и предохраняют адсорбирующее в-во от высыпания. Конструкция обеспечивает легкость монтажа и возможность прокаливания адсорбента вместе с трубкой. Описана также улучшенная конструкция стеклянного гомогенизатора Тен-Броека, к которому для охлаждения припаяна стеклянная рубашка, через которую циркулирует охлаждающая жидкость. Ю. Т.

4295. Хроматография газов и паров. Часть IV. Применение метода потенциала поверхности. Гриффитс, Филлипс (The chromatography of gases and vapours. Part IV. Applications of the surface-potential detector. Griffiths J. H., Phillips C. S. G.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3446—3453 (англ.)

Описан прибор (П) для определения конц-ий паров в-в в токе N_2 в газовой хроматографии. Действие П основано на возникновении э. д. с., вызванной различными поверхностными потенциалами между колеблющейся и неподвижной пластинами, имеющими различные поверхности (Phillips G., J. Scient. Instrum., 1951, **28**, 342). Колебания к одной из пластин передаются от телефонной трубки питаемого от RC генератора с частотой 200—500 *гц*. Э. д. с. пластин усиливается вначале электрометрич. триодом, а затем трехкаскадным усилителем и подается на самописец. Подробно описаны электронные схемы П. Поверхность одной из стальных пластин обработана стеариновой к-той или октодеканом описанным ранее методом (Menter, Tabor, Proc. Roy. Soc., 1951, **A204**, 514). Для измерения конц-ий между пластинами пропускался N_2, содержащий пары соответствующих в-в при т-рах, близких к комнатным. Описывается использование П для определения скрытых теплот испарения и упругости пара. Применение П в газовой хроматографии позволяет работать в области низких конц-ий, контролировать разделение термически неустойчивых в-в при низких т-рах и анализировать небольшие кол-ва. Недостатки метода: значительная инерция, частичная необратимость и отсутствие линейной зависимости между потенциалом и конц-ией. Часть III см. РЖХим, 1955, 37005. М. Я.

4296. Приспособления для градиентного вымывания в хроматографии. Бок, Лин Нань-син (Devices for gradient elution in chromatography. Bock Robert M., Ling Nan-Sing), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 10, 1543—1546 (англ.)

Описываются приспособления — смесители (С), позволяющие постепенно увеличивать конц-ию элюэнта (Э), что сокращает длину заднего фронта хроматографич. полосы и позволяет значительно уменьшить кол-во Э (Alm R. S., Williams R. J. P., Tiselius A., Acta chem. scand., 1952, **6**, 826). С состоят из нескольких сосудов переменного сечения, заполненных р-рами Э различной конц-ии и имеющих общую выводную трубку. В общем случае для *n* сосудов с конц-иями C_1, C_2, C_4 в каждом после того, как уровень в них понизится на Δh, конц-ия смеси определяется ур-нием: $c = \Sigma_1^n c_n A_{nh} \Delta h_n / \Sigma_1^n A_{nh} \Delta h_n$, где A_{nh} — площадь сечения сосуда *n* на высоте *h*. Описываются комбинации из 2—3 сосудов, позволяющие задавать любую зависимость конц-ии Э как функцию протекшего объема: $c = f(v)$ (1). Теория хроматографии не может пока предсказать вид кривой (1), поэтому для каждой отдельной системы оптимальные условия выбираются эмпирически. Описанные С успешно использовались для разделения смеси нуклеидов, аминокислот и органич. к-т. М. Я.

4297. **Прибор для измерения скорости тока раствора в лабораторных хроматографических колонках. Чмутов К. В., Гапон Т. Б., Юдилевич М. Д.,** Завод. лаборатория, 1955, 21, № 5, 627—628

Для непрерывной регистрации малых скоростей тока жидкости предложен ротаметр, корпус которого, сделанный из органич. стекла, имеет вертикальный, конич., суживающийся книзу канал, в котором перемещается шарик, сделанный из материала с плотностью большей, чем у исследуемой жидкости. При движении жидкости снизу вверх шарик, свободно плавая в струе, поднимается на высоту, зависящую от скорости подачи жидкости. Средняя величина ошибки при измерении скорости жидкости в интервале от 1 до 50 *мл/мин* не превышает 5%. Ю. Т.

4298. **Ультразвуковое туманообразование — новый путь для получения аэрозолей. Пикрот, Шпитценберг** (Ultraschallvernebelung ein neuer Weg zur Erzeugung von Aerosolen. Pickroth G., Spitzenberg F.), Dtsch. Gesundheitswesen, 1954, 9, № 43, 1279—1285 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 3571.

4299. **Новые приборы, химические продукты и приемы работы. Водяной термостат «Précistat».**—(Appareils, produits et procédés nouveaux. Bain-marie termostatique «Précistat».—), Chem. analyt., 1954, 36, № 2, 58 (франц.)

Кратко описывается новый водяной термостат, формы OSI-France с автоматич. регулировкой т-ры при помощи электронного реле (точность $\pm 0,001°$). П. А.

4300. **Новый полумикроэбуллиометр для определения молекулярного веса. Бобранский** (O nowym półmikroebuliometrze do oznaczania ciężaru cząsteczkowego. Bobránski Bogusław), Rocz. chem., 1955, 29, № 2—3, 461—467 (польск.; резюме англ., русс.)

Описан новый полумикроэбуллиометр, конструкция которого отличается от описанной ранее (Chem Ztg, 1927, 51, 568) применением электрич. нагревателя и сепараторных трубок, что позволяет пользоваться растворителями с более высокой т-рой кипения. Для измерения мол. веса достаточна навеска 0,04—0,06 *г* в-ва и 6 *мл* р-рителя. Точность измерений $\pm 5\%$. Ю. Т.

4301. **Микрогазометрический анализ. I. Простая аппаратура для микрогазометрического анализа с прямым отсчетом. Лазаров** (Microgasometric analysis. I. A simple direct-reading microgasometric apparatus. Lazarow Arnold M. D.), Lab. Invest., 1953, 2, № 1, 22—48 (англ.)

Подробно описана аппаратура, предназначенная для газометрич. анализа крови и лимфы, требующая для проведения каждого анализа 20 *μл* исследуемой жидкости. Прибор состоит из камеры р-ции, которая заполняется через капилляр исследуемой жидкостью и газоосвобождающим реагентом, индикаторной камеры (ИК), служащей для определения давления в системе и заполняемой для этого точно определенным объемом воздуха, и контрольной камеры, служащей для создания разряжения в системе и представляющей собой стеклянный цилиндр с поршнем (П). Все камеры соединяются друг с другом через 3-ходовой кран. Прибор производит непосредственное измерение объема газов, освобождающихся из исследуемой жидкости при стандартном разряжении 0,1 *атм*. При измерениях давление приводится к стандартному значению перемещением П определяемым величиной объема воздуха в ИК. Величина линейного перемещения последнего определяет объем освободившихся газов, который отсчитывается непосредственно по шкале связанным с П указателем. Прибор отличается простотой операций, экономией реагентов, высокой точностью и воспроизводимостью результатов измерений. Ю. Т.

4302. **Конструкция трансмиссионного флюориметра (модель V). Флетчер, Мей, Андерсон** (The design of the model V transmission fluorimeter. Fletcher Mary H., May Irving, Anderson Joseph W.), Geol. Survey Bull., 1954, № 1006, 93—95 (англ.)

Разработана конструкция трансмиссионного флюориметра (Ф), модель V, для измерения флуоресценции урана в сплаве с фторидами. Механич. конструкция этого Ф более совершенна по сравнению с ранее описанными (РЖХим, 1955, 37674). Корпус Ф цилиндрич. формы, из бронзы. Прибор прочен, компактен, светонепроницаем, с незначительным светорассеянием; отдельные части его легко заменяемы. Приложены детальные чертежи. Л. А.

4303. **Упрощенный прибор для количественного гидрирования. Парретт** (Simplified apparatus for quantitative hydrogenation. Parrette Richard L.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 1, 237—239 (англ.)

Отличительной чертой прибора по сравнению с ранее описанным (Catterman L., Wieland H., Laboratory methods of organic chemistry, London, Macmillan Co., 1943, p. 376; Vandenheuvel F. A., Analyt. Chem., 1952, 24, 847) является эластичное (упругое) соединение (даны рис. и описание), позволяющее встряхивать реакционный сосуд и ртутный затвор, препятствующий утечке H_2. Конструкция обеспечивает также амортизацию небольших колебаний газового давления. Средняя квадратичная погрешность 0,88% при расходе H_2 140 *см*³. В. М.

4304. **Мешалка для перемешивания реакционной смеси через герметичный затвор. Скидмор** (Apparatus for stirring a reaction mixture through a vapor-tight seal. Skidmore J. Russell), Analyt. Chem., 1954, 26, № 4, 789—790 (англ.)

Мешалка, выполненная в виде стержня, введенного в реакционную колбу через сферич. шлиф, приводится во вращение с помощью кривошипа (центр вращения в шлифе). При работе мешалки конец стержня описывает окружность, радиус которой легко регулировать. Испытана при вакууме 0,05 *мм* и давл. 34 *мм*. рт. ст. Н. Л.

4305. **Лабораторный озонизатор. Андрюс, Миккел, Классен** (A laboratory ozonizer. Andrews A. C., Mickel B. L., Klassen K. C.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 3, 154—155 (англ.)

Описана простая конструкция лабор. озонизатора, состоящего из стеклянной, снабженной водяной охлаждающей рубашкой трубы, через которую пропускается предварительно осушенный кислород. Внутри трубы помещен электрод, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную ртутью. Второй электрод из Pt-проволоки проходит внутрь водяной рубашки. Напряжение переменного тока, подаваемое на электроды, равно 12 000 *в* при силе тока 30 *ма*. Средний выход озона составляет 4% от кол-ва кислорода, пропущенного через прибор. Ю. Т.

4306. **Водяной предохранительный клапан для газового или электрического нагревателя. Харпер** (Water-flow safety switch for gas or electric heaters. Harpur R. P.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 1, 168 (англ.)

Описана простая конструкция водяного предохранительного клапана для нагревателя ртутного диффузионного насоса, состоящего из поплавковой камеры в виде стеклянной трубы, в которой помещается пробковый поплавок, соединенный стержнем с кнопкой микро-выключателя. При достаточном кол-ве воды, проходящей через поплавковую камеру и холодильник, уровень ее в трубе таков, что цепь нагрева замкнута. При уменьшении кол-ва воды уровень ее в трубе пони-

жается, что вызывает опускание поплавка и размыкание цепи нагрева. Ю. Т.

4307 **Поверхностный испаритель с дистанционным управлением для рядовых аналитических работ. Терк, Маркхейм** (Remotely controlled surface evaporator for routine analytical work. Turk Elton H., Markheim Leon S.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 10, 1668—1669 (англ.)

4308. **Аппарат для экстракции твердых тел. Дроздовский В. Ф.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 747

Для экстракции больших кол-в твердых тел предложен экстрактор без сифона. Конденсат р-рителя из холодильника по спец. трубке с воронкой поступает под слой в-ва, находящегося на внутреннем сетчатом дне, поднимается вверх и перетекает по U-образной трубке в колбу-кипятильник. Корпус —из белой жести с нижним спуском. На трубке имеется кран для отбора проб перетекающего р-ра. В. П.

4309. **Видоизмененный нитрометр. Холт** (Modified nitrometer. Holt B. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 334 (англ.)

Внесенные изменения в стандартный нитрометр Du Pont сводятся к следующему: бюретка и компенсирующая трубка вкладываются рядом в общий водяной кожух и связываются только через манометр. Обе трубки имеют собственные уравнивающие сосуды. Реакторный баллон уменьшен (200 *мл*), также изменена емкость бюретки с 240,36 до 100 *мл* и уменьшен ртутный напорный резервуар. Верхний двойной кран реакторного баллона заменен тройным. После обычного превращения азота исследуемого в-ва в NO последняя переводится в бюретку. Уравнительным сосудом бюретки по манометру устанавливается давление, равное давлению в компенсирующей трубке. Измерения проводятся при стандартных условиях, когда давление и т-ра равны в обеих трубках. Видоизмененный прибор компактен, облегчен, удобен в обращении. Д. К.

4310. **Установка для автоматической регистрации pH. Нейлендс, Каннон** (Automatic recording pH instrumentation. Neilands J. B., Cannon M. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 29—33 (англ.)

Описаны электрич. схема и ячейка установки, предназначенной для автоматич. регистрации и контроля pH в процессе титрования. Установка позволяет как регистрировать зависимость изменения pH от времени, так и осуществлять титрование при постоянном pH. Главное назначение установки — биохим. исследования энзимов. И. З.

4311. **Новый способ определения точки плавления высокомолекулярных веществ. Рыбникарж** (Nový způsob stanovení bodu tání vysokomolekulárních látek. Rybnikář F.), Chem. listy, 1954, **48**, № 10, 1575—1576 (чеш.)

Готвальдовский н.-и. ин-т применения пластмасс (Чехословакия) разработал метод определения т-р плавления высокополимеров (преимущественно кристаллических, подверженных окислению O_2 воздуха при повышенных т-рах, напр. полиамидов и полиэфиров) под слоем ртути. Несколько кусочков (крупинок) испытуемого в-ва помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную пробирку диам. 8 *мм* и длиной 18—20 *см*; на расстоянии 4—5 *см* от дна пробирку оттягивают до образования шейки меньшего диаметра, чем размер крупинок, и заполняют ртутью на 2 *см* выше шейки (при этом крупинки всплывают до нижнего уровня шейки). После удаления пузырьков воздуха в трубку вставляют термометр и помещают ее в баню или железный блок. Постепенно повышая т-ру бани, наблюдают за местом соприкосновения крупинок со стенками пробирки. Если испытуемый образец — пленка, из нее высверливают кружок диам. 6 *мм* с отверстием и насаживают непосредственно на термометр так, чтобы образец находился под слоем ртути; образцы в виде волокон или струн наматывают на термометр (при испытании пленок и волокон оттягивать трубку не нужно). Т-ры плавления, определенные с доступом воздуха и описанным способом, равны соответственно (в °C): для силона (пленки) 200—205; 215; для силона (струны) 197—202; 214; для игамида А 235—245; 265; для дакрона и терилена 235—240; 253—254. Л. П.

4312. **Очистка органических веществ методом фракционной кристаллизации. Киниц** (Reinigung organischer Substanzen durch fraktionierendes Kristallisieren. Kienitz Hermann), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 3, 168—172 (нем.)

Прибор для очистки органич. в-в методом фракционированной кристаллизации (ФК) из расплавов состоит из двустенного сосуда для ФК с введенными в него мешалкой и Pt-термометром сопротивления. Внутри сосуда находится стеклянный фильтр, с помощью которого отделяют жидкий расплав от выделившихся кристаллов (К). Жидкая фаза поступает в электрич. обогреваемую стеклянную трубку, впаянную в нижнюю часть сосуда для ФК, а оттуда — в приемник. В случае необходимости фильтр также обогревается. Для инициирования кристаллизации склонных к переохлаждению в-в в тонкую стеклянную трубку, заканчивающуюся помещаемой в расплав Pt-проволочкой, вводят жидкий азот. Скорость теплообмена во время кристаллизации регулируют изменением давления H_2 или N_2, которыми заполняют кожух сосуда для ФК. Сосуд для ФК помещают в сосуд Дьюара, который заполняют, в зависимости от т-ры плавления очищаемого в-ва, жидким азотом или смесью твердого CO_2 с ацетоном. Для охлаждения подлежащей очистке сухой жидкости кожух сосуда для ФК сначала заполняют H_2 под давлением в несколько *мм*, а затем постепенно понижают давление по мере понижения т-ры, устанавливая его таким образом, чтобы за 30 мин. при помешивании выкристаллизовывалось 50 *г* в-ва. Эвакуируя кожух сосуда для ФК, прерывают кристаллизацию, отсасывают жидкость, К расплавляют, обогревая фильтр и трубочку для отсасывания, и затем снова повторяют кристаллизацию. Непрерывно контролируя т-ру расплава, судят по ней за ходом очистки. 3—4-кратная кристаллизация позволяет понизить содержание загрязнений от 10—20 мол.% до долей процента. Этим способом получены препараты стирола и пиридина, содержащие не более 0,2% загрязнений. Метод можно применить для очистки твердых в-в и газов. Н. П.

4313. **Простой электрический нагреватель для воспламеняющихся жидкостей. Чарлетт** (A simple electric heater for inflammable liquids. Charlett S. M.), Lab. Practice, 1955, **4**, № 2, 70—71 (англ.)

Описан электрич. нагреватель для легковоспламеняющихся жидкостей, представляющий собой установленный на подставке металлич. цилиндр, внутри которого помещается обычная осветительная лампа нужной мощности. Колба с нагреваемой жидкостью устанавливается сверху на цилиндр и изолируется снаружи асбестовым шнуром. Ю. Т.

4314. **Простой газосмесительный насос. Джонсон** (A simple gas-mixer pump. Johnson W. T M.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 4, 208 (англ.)

Описана простая конструкция центробежного насоса с магнитным приводом, предназначенного для использования с Г.-М.-счетчиком при исследовании радиоактивных газов. Насос состоит из стеклянного корпуса, на дне которого находится слой ртути. На поверхности последней плавает стеклянная чаша с вставленным в нее

постоянным магнитом. На чаше закреплен алюминиевый диск с лопастями. Привод осуществляется с помощью вращающегося постоянного магнита, помещенного под насосом. Ю. Т.

4315 П. Прибор для разделения изотопов. Паркинс (Isotope separating apparatus. Parkins William E.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2647213, 28.07.53

Предложен прибор для электромагнитного разделения изотопов, состоящий из эвакуированной камеры с направленным магнитным полем. Внутри камеры помещен источник ионов. Выход ионов осуществлен через щель, вытянутую в направлении магнитного поля. Прибор отличается применением двух электродов, расположенных перед источником ионов. Электроды вогнуты относительно источника ионов и имеют щели, подобные щели ионного источника, так же ориентированные относительно магнитного поля. В. М.

4316 П. Вискозиметр. Миллер (Viscosimeter. Miller Elmer P. Irvington, N. Y.). Пат. США 2638778, 29.07.1948

Вискозиметр представляет собой металлич. чашу, имеющую выступающий вниз коаксиальный измерительный цилиндр. Прибор свободно опускается на поверхность исследуемой жидкости. Вязкость определяется по времени заполнения цилиндра жидкостью через спец. отверстие. Ю. Т.

См. также: Анализ: химич. 3065; физ.-хим. 3694. Ядерн. магнитн. резонанс 4077; масс-спектроскопия 3544; кристаллография 3239, 3297; электрофорез 3579: хроматография 3576, 3577; вискозиметрия 3328; звук в жидкостях 3336—3338, 3341

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

4317. Важное значение технологии и основные исследования в промышленности. Черуэлл (The importance of technology and fundamental research to industry. Cherwell Lord), Chemistry and Industry, 1954, № 31, 940—943 (англ.)

4318. Первый конгресс европейского объединения инженеров-химиков. Фишер (Der erste Kongreß der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Fischer Ernst), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 15, 497—498 (нем.)

4319. О флотации как одном из процессов (в химической технологии). Хасэ (單位操作としての浮遊法について・長谷治雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 1, 37—41 (япон.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Ж.

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

4320. Опыт наращивания мощности по выпуску серной кислоты. Васильев В. Т., Хим. пром-сть, 1955, № 2, 45—46

Для увеличения мощности цеха контактной H_2SO_4 и снижения расходных коэфф. на Воскресенском хим. комбинате им. Куйбышева проведены следующие мероприятия: для печей применены зубья из жаростойкого высокохромистого чугуна; снижено гидравлич. сопротивление системы, гидравлич. переключатели мокрых электрофильтров заменены винипластовыми задвижками, ангидридные холодильники включены параллельно, газоходы выпрямлены и их диаметр увеличен; контактные аппараты реконструированы в четырехслойные; для улучшения орошения моногидратного абсорбера установлены форсунки с боковыми щелями и отношение высоты насадки к диам. абсорбера увеличено до 2,4, проведена автоматизация контроля и управления процессом—установлены концентратомеры к-ты, задвижки дистанционного управления, автоматич. регуляторы конц-ии моногидрата и т. д. Достигнута интенсивность работы печей 235 *кг* на 1 $м^2$ пода печи, объем к-ты 7,5 *кг/сутки* на 1 *кг* контактной массы и степень контактирования выше 97,5%. Г. Р.

4321. Новое объединение по добыче серы по способу Фраша, возникшее в Мексике. Керни (A new empire of frasch process sulphur is rising from the jungles of Mexico. Kearney John H.), Engng and Mining J., 1955, **156**, № 1, 72—77 (англ.)

Описывается способ добычи элементарной S по методу Фраша путем подземной выплавки перегретой водой и перекачки на поверхность сжатым воздухом. Приведены условия снабжения водой этих предприятий, установки котлов для перегретой воды, а также коммуникации перегретой воды, расплавленной S и транспортировки продукции. С. Ю.

4322. Как получить чистую серу из флотационных концентратов. Дессевр (Come ottenere zolfo puro partendo dai concentrati di flottazione. Desseure J.), Ind. mineraria, 1954, 5, № 10, 593—597 (итал.)

Сравнение методов получения чистой S из концентратов показывает, что наиболее экономичным и удобным является Лангедокский метод, по которому влажный концентрат расплавляется в котле с паровым обогревом (при давлении пара 14 *ат*) и энергично перемешивается, а затем частицы породы удаляются из расплава путем флотации спец. флотореагентами. Агломерированные частицы удаляются фильтрованием. Этот метод несколько сложнее фильтрационного, но дает хорошие результаты в концентратах со средним 74—80%-ным содержанием S, не очень чувствителен к колебаниям конц-ии, не требует высоких давлений (кроме пара в змеевике котла) и дает выхода до 99% S. Фильтрационный метод применим на очень богатых (выше 95%) концентратах и дает выхода порядка 95%. З. Б.

4323. Мероприятия для достижения экономии при использовании серы. Шварц (12 ways to save on sulfur. Schwartz Seymour), Chem. Engng, 1953, 60, № 11, 208—210 (англ.)

Для снижения стоимости серной к-ты рекомендуются следующие мероприятия: фильтрование расплавленной серы перед сжиганием на контактных з-дах для уменьшения сопротивления системы и числа ее остановок для чистки и для просеивания катализатора. Металлизация хромом-алюминием газоходов, контактных аппаратов и теплообменников для предупреждения коррозии при возможной влажности газа и уносе к-ты из сушильных башен. Установка каплеуловителей различного типа после сушильных башен. Снижение потерь и уменьшение загрязнения серы при хранении на открытом складе покрытием ее запасов слоем расплавленной серы. Использование H_2S с близлежащих нефтеперерабатывающих з-дов, для чего на з-дах, работающих по обычному «сухому» способу, устанавливают дополнительно башню, орошаемую 20%-ным олеумом

причем происходит р-ция $SO_3 + H_2S = SO_2 + S + H_2O$. Получается расплавленная S, отделяемая в декантаторе от разб. к-ты, и SO_2. Использование низкосортной серы и отработанной газоочистительной массы, содержащей 50—60% S. Использование отработанной H_2SO_4 (от процессов алкилирования нефти), которая может быть расщеплена при сжигании S на существующих контактных з-дах, работающих по «мокрому» способу. Использование более чистой (до 99,97%) и не содержащей пыли серы, получаемой из H_2S в печах Клауса (некоторые з-ды получают ее в виде чешуек охлаждением расплавленной серы на спец. машинах: горизонтальной ленте, проходящей над мелким резервуаром с водой или в машине, имеющей несколько подов с водяными рубашками внизу, которые укреплены на вертикальном, медленно вращающемся валу). Повышение степени контактирования до 99% (и выше) и экономия электроэнергии при многоступенчатых контактных аппаратах, работающих без теплообменников, с промежуточным охлаждением добавлением воздуха после каждой ступени; при этом газ на входе в контактный аппарат содержит ~12% SO_2, на выходе 0,2% SO_2, ввиду чего санитарная очистка не нужна. Уменьшение сопротивления системы и экономия электроэнергии при увеличении размера частиц катализатора с 4,8 до 9,5 *мм*, несмотря на увеличение общего объема и стоимости катализатора. Использование огарка на з-дах, сжигающих колчедан. Г. Р.

4324. Транспортировка серы конвейером. Торнтон (Sulfur via the belt line. Endless conveyors move product from convertors to storage in Mexican sulfur-from-gas plant. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1953, 8, № 3, 389—391 (англ.)

Описана передача конвейером продукта от конверторов к складу на з-де в Мексике, производящем S из H_2S. Производительность з-да 120 *т* S в день.

4325. Цинковый метод обогащения сернистого ангидрида. Пейсахов И. Л. В сб.: Обогащение и металлургия цветных металлов, М., Металлургиздат, 1953, 20—33

Для извлечения SO_2 из отбросных газов металлургич. з-дов предложена промывка таких газов (с практически любой конц-ией SO_2) пульпой, содержащей ZnO. Образующийся $ZnSO_3$, остающийся в твердой фазе, отделяют и разлагают при 300—350° с получением конц. SO_2 и ZnO, возвращаемой в процесс. Частично образующийся $ZnSO_4$ (за счет окисления SO_2 до SO_3) переходит в р-р и извлекается отдельно. Потеря ZnO с $ZnSO_4$ восполняется периодич. добавкой в пульпу окисленной Zn-пыли. Метод не требует предварительного охлаждения газов и очистки их от Se, As и т. п. примесей. При конц-ии SO_2 в газах 0,2—0,6% и 200—350° установлена возможность практически полного поглощения SO_2 в двух последовательно расположенных скрубберах, орошаемых пульпой с отношением твердых составных частей к жидким от 1 : 20 до 1 : 5, при pH р-ров в первом скруббере 4—5, а втором 5,5—6. При поглощении SO_2 20—28% $ZnSO_3$ окислялось до $ZnSO_4$. После отстаивания сгущенная пульпа отфильтровывалась; выделившийся кек подвергали сушке в барабанной сушилке при ~100° до 5—9%-ной влажности помола и разлагали в горизонтальной шнековой печи. Подсос воздуха был исключен, так как он приводил к окислению значительной части $ZnSO_3$ до $ZnSO_4$. Полученный газ содержал (без H_2O) ≥95% SO_2. На основании работы опытной установки предложена полная технологич. схема производственного осуществления процесса. Б. З.

4326. Образование серного ангидрида в колчеданных печах. Клецль (Die Bildung von Schwefeltrioxyd im Kiesofen. Kletzl Karl), Wochenbl. Papierfabr., 1954, 82, № 23, 949—953 (нем.)

Рассмотрен вопрос о создании условий для уменьшения кол-ва SO_3, образующегося из SO_2, при обжиге колчедана в произ-ве целлюлозы. Приведена диаграмма Шварца — Бергкампфа (в координатах % SO_3—$1/T$) для расчетов кол-ва SO_3 в зависимости от т-ры и катализаторов, в том числе колчеданного огарка (КО). Установлено, что в интервале 371—553° каталитич. действие КО возрастает, от 553 до 670° падает, а при т-ре >670° практически прекращается. Для уменьшения образования SO_3 рекомендуется обжиг колчедана осуществлять во взвешенном состоянии (в псевдоожиженном слое) при т-рах 900° и выше вместо проведения его в обычных механич. печах. С. Ю.

4327 П. Экстракция серы растворителями. Мацуки, Тамекуни (Solvent extraction of sulfur. Matsuki Tokutaro, Tamekuni Jiro). Япон. пат. 4607, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11742 (англ.)]

Патентуется способ извлечения S из руд органич. р-рителями. Раздробленная серная руда (100 *кг*), содержащая 75% S, экстрагируется три раза смесью 150 *кг* $CHCl = CCl_2$ и 350 *кг* CS_2 под давл. 0,3 *ат* при т-ре 40°. При первой экстракции извлекается 53%, при второй 38%, а при третьей 9% всей S. S выделяется при охлаждении отфильтрованного от руды р-рителя. Л. Ю.

4328 П. Способ производства тонкодисперсной серы (Method for manufacturing finely divided sulphur) [Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 702304, 13.01.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 4, 171—172 (англ.)]

Тонкодисперсную серу, большая часть которой не растворяется в сероуглероде, особенно пригодную для применения в резиновых смесях, получают растворением обычной измельченной природной серы в жидком 100%-ном NH_3 под давлением в присутствии небольшого кол-ва CCl_4. Распылением этого р-ра в теплой атмосфере получается сухая сера. NH_3 и CCl_4 улавливаются и возвращаются в цикл. Г. Р.

4329 П. Обработка газа, содержащего двуокись серы. Фуруфудзи, Ито, Койке (Treatment for sulfur dioxide gas. Furufuji Isao, Ito Hiroshi, Koike Junichi) [East Asia Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1665, 20.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 7, 4190 (англ.)]

SO_2, непрореагировавший при контактном произ-ве H_2SO_4, поглощают р-ром NH_4HSO_3. Р-р (4500 *л*), содержащий (в %): NH_4HSO_3 51,84, $(NH_4)_2SO_3$ 3,94, $(NH_4)_2SO_4$ 4,03, воды 40,19 и подают в денитрационную башню камерной установки H_2SO_4 производительностью 101 *т/сутки* к-ты 50° Bé. Получается к-та, содержащая (в %): H_2SO_4 68,62, $(NH_4)_2SO_4$ 2,74, H_2SO_3 0,0083, HNO_3 0,0022, HNO_2 0,0027 и остатка при выпаривании 0,006. Г. Р.

4330 П. Способ обжига сернистых материалов в псевдоожиженном слое (Procédé pour griller des matières sulfurées en couche tourbillonnante) [Metallgesellshaft A.-G.]. Франц. пат. 1069849, 13.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1209 (франц.)]

Скорость восходящего газового потока, создающего псевдоожиженный слой, понижают над слоем настолько, чтобы она приближалась к скорости опускания частиц, находящихся в слое и даже под ним. Г. Р.

4331 П. Производство газов, содержащих трехокись серы (Production of gases containing sulphur trioxide) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 698165, 7.10.53

При произ-ве газов, содержащих SO_3, каталитич. окислением обжигового газа (ОГ) в несколько ступеней (с промежуточным охлаждением реакционных газов

добавлением холодного газа) часть ОГ подогревается и вводится в I ступень. Охлаждение производится добавлением нового кол-ва ОГ между ближайшими ступенями и добавлением холодных содержащих O_2 газов, напр. воздуха, между конечными ступенями, причем для последнего промежуточного охлаждения содержащие O_2 газы применяются одни, без добавления ОГ. ОГ должен иметь $\geqslant$10% SO_2, а воздух или O_2 может быть добавлен для инициирования каталитич. р-ции. ОГ можно подогреть различными способами: непрямым теплообменом с горячим неочищ. ОГ или с горячим огарком в печи или вне ее; смешением с горячим газом, полученным при сжигании серы; теплообменом с реакционным газом между I и II ступенями или с газом после последней ступени. Стенки контактного аппарата можно охлаждать. Г. Р.

4332 П. Приготовление серной кислоты и хлористого натрия из водных растворов сульфата и бисульфата натрия. Гард (Manufacture of sulphuric acid and sodium chloride from aqueous solutions of sodium sulphate and sodium bisulphate. Garde G. M.). Инд. пат. 48452, 10.02.54

Для приготовления H_2SO_4 и NaCl используется р-ция сухого HCl (газ) под давлением и при т-ре > 32° с водн. р-ром Na_2SO_4 или $NaHSO_4$. Н. А.

4333 П. Способ и установка для очистки обжигового газа от мышьяка (Procédé et installation pour la désarsénification de gaz de calcination) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1066140, 2.06.54 [Chimie. et industrie, 1954, 72, № 4, 704 (франц.)]

Газ промывают к-той, циркулирующей в замкнутом цикле и поглощающей Al_2O_3, который выделяют затем из загрязненной к-ты непрерывным и постепенным охлаждением при перемешивании. Примеси отделяют, напр. центрифугированием, а очищ. к-ту возвращают в цикл. Г. Р.

См. также: 3634, 3680

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

4334. Современный способ производства аммиака.— (Ammonia—how it's made today.—), Chem. Engng, 1954, 61, № 5, 140, 142 (англ.)

4335. К вопросу об оптимальном соотношении компонентов реакции при окислении аммиака. Атрощенко В. И., Засорин А. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, № 2, 115—123

Определено оптимальное время контактирования τ воздушно-аммиачной смеси с катализатором [Pt = Rh (90 : 10)-сетки], соответствующее максим. степени контактирования (СК) при 600, 800, 1000 и 1200°. Исследовано влияние соотношения $O_2 : NH_3$ на СК. При увеличении конц-ии NH_3 при постоянных т-рах и τ СК постоянна до конц-ии 13—13,5% NH_3, а затем резко падает. С повышением т-ры оптимальное соотношение $O_2 : NH_3$ уменьшается от 1,5 при 600° до 1,3 при 1200° и СК падает. При 800° с увеличением линейной скорости газовой смеси оптимальное соотношение $O_2 : NH_3$ увеличивается, а СК падает. Максим. допустимая конц-ия NH_3 12,5%. Подтверждена возможность ведения процесса окисления NH_3 при высоких т-рах, при которых возможно достижение большой скорости р-ции и высокой СК, путем повышения конц-ии NH_3 в газовой смеси до 11,5—12%. При окислении NH_3 на менее активном катализаторе (Co_3O_4 + 15% Al_2O_3) для обеспечения высокой СК отношение $O_2 : NH_3$ должно быть выше. Предложен следующий механизм р-ции: NH_3 и O_2 диффундируют к поверхности катализатора, где имеются атомы со свободными валентностями и в первую очередь происходит активированная адсорбция O_2, определяемая электронной связью. Ввиду хим. р-ции O_2 с поверхностью катализатора ослабляется связь между атомами молекулы и образуется переходящий комплекс адсорбции катализатор — O_2. В следующей стадии активированной адсорбции NH_3 образуется новый переходящий комплекс катализатор—O_2—NH_3. Ввиду высокого хим. сродства H_2 к O_2 молекула NH_3 распределяется атомами H к поверхности катализатора. Затем происходит перераспределение электронной связи: атомы H и N, соединяясь с атомами O, дают H_2O и NO, которые обладают малой адсорбционной способностью и удаляются с поверхности катализатора. При избытке O_2 на поверхности катализатора образуется NO, при недостатке O_2 образуется N_2. Г. Р.

4336. Тепловые свойства технической белой дымящей азотной кислоты. Бамп, Пейджри, Керн, Файф, Сент-Клэр, Сиббитт (Thermal properties of commercial white fuming nitric acid. Bump T. R., Pagerey P. F., Kern J. P., Fyfe D. W., St. Clair C. R., Sibbitt W. L.), Jet. Propuls, 1955, 25, № 4, 170—172, 180 (англ.)

Приведены данные (графики) авторов и других исследователей о теплопроводности, вязкости, теплоемкости, плотности, общем давлении паров, критерии Прандтля при т-рах от —34,5 до + 149° для конц. HNO_3 (94—99,01 вес.% HNO_3) с различными содержаниями NO_2 и H_2O. Г. Р.

4337 П. Способ получения бикарбоната аммония. Бальц, Бец (Verfahren zur Herstellung von Ammonbicarbonat. Balz Otto, Bätz Gottwald) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 910409, 3.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2044 (нем.)]

Для получения NH_4HCO_3 (I) из NH_3, CO_2 и H_2O в водн. р-р I, предпочтительно полученный от предыдущей операции и отфильтрованный от твердого I, пропускают NH_3 до получения аммиачного р-ра $(NH_4)_2CO_3$, далее связывают свободный NH_3 пропусканием CO_2 почти до образования $(NH_4)_2CO_3$. Затем под давлением пропускают еще CO_2 для превращения $(NH_4)_2CO_3$ в I и отделяют осадок I. NH_3 и CO_2 пропускают при охлаждении р-ра. Г. Р.

4338 П. Способ и установка для получения карбоната и бикарбоната аммония из слабой аммиачной воды и углекислоты. Шмидт (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ammoniumcarbonat und-bicarbonat aus schwachem Ammoniakwasser und Kohlensäure. Schmidt Josef) [Fa. Carl. Still]. Пат. ГФР 893645, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2647 (нем.)]

Исходную разбавл. NH_3-воду нагревают в колонне с обратным холодильником. К парам добавляют CO_2 в кол-ве, достаточном для связывания всего NH_3 по крайней мере в $(NH_4)_2CO_3$. Далее охлаждают эту смесь и получают конц. р-р $(NH_4)_2CO_3$ и частично NH_4HCO_3. З. М.

См. также: 3680

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

4339 П. Перемещение влажных кристаллов соды в аммиачносодовом производстве. Брамбо, Спрингер (Transportation of wet ammonia-soda crystals. Brumbaugh Chester C., Springer Robert A.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 693403, 2.11.54

Патентуется улучшение в транспортировке сырого $NaHCO_3$, заключающееся в применении конвейера из гидрофобного материала (искусств. смолы) для увеличения сырых кристаллов $NaHCO_3$ из шлама и подачи их в зону конверсии в Na_2CO_3. Гидрофобным материалом для конвейера могут служить материалы, имеющие в основном неполярные группы и углеродный скелет, в котором атомы C связаны с неметаллическими группами.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

4340. Калийный завод компании Дювал. — (Duval potash plant.—), Farm. Chemicals, 1954, **117**, № 2, 15—18 (англ.)

Описано оборудование калийной шахты, производительностью 2500 *т/сутки* сильвинита, около г. Карлсбада (Нью-Мексико, США), принадлежащей компании Дювал. Г. Р.

4341. Теоретические основы гидротермического метода получения сернокислого калия. Шаргородский С. Д., Шор О. И. В сб.: Местные минер. удобрения УССР. Вып. 1, Киев, Изд-во АН УССР, 1954, 334—348

Исследование условий гидротермич. переработки (ГП) калийно-магниевых солей Прикарпатья показало, что при нагревании до 800° отдельных минералов, входящих в состав породы и их смесей, происходит главным образом дегидратация, а хим. состав солей, и в том числе $MgSO_4$, ощутимо не изменяется. Наличие примесей в виде SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3 также не оказывает заметного влияния на степень разложения солей при нагревании до указанной т-ры. В присутствии водяного пара процесс разложения солей ускоряется, особенно в том случае, когда нагреву подвергается смесь хлоридов и сульфатов щел. металлов; степень конверсии при этом в 2,5—4 раза выше, чем в отсутствие водяного пара. Продуктами конверсии $MgSO_4$ и хлоридов щел. металлов является окись магния, сульфат соответствующего щел. металла и HCl (газ). Летучесть $MgSO_4$ KCl и NaCl в присутствии трепела незначительна и не может неблагоприятно повлиять на ход ГП. Основной суммарной р-цией ГП является: $MgSO_4 + 2\ MeCl + H_2O = Me_2SO_4 + MgO + 2\ HCl$, где Me — K или Na. Расчет констант равновесий данной р-ции при 600, 800 и 1000° показывает, что для ведения технологич. процесса вполне достаточно нагревание до 800°. Ю. К.

4342. Решение проблемы обработки атомарным кислородом загрязненной щелочи.—(Atomic oxygen treating process solves caustic pollution problem.—), World Petrol., 1954, **25**, № 8, 104 (англ.)

Описан процесс регенерации отработанного р-ра каустика (после очистки сырого бензина от S) атомарным кислородом. Приведены условия получения и применения кислорода, технология процесса регенерации и его технико-экономическая характеристика. В. Ш.

4343. Взаимодействие хлористого калия со смесью сернистого газа, воздуха и водяного пара. Марголис Ф. Г., Лунская З. Н., Вольфкович С. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 5, 453—458

Проведены лабор. опыты по конверсии KCl в смеси с K_2SO_4 (воздействием газовой смеси, содержащей 8—10% SO_2 и пары воды) в K_2SO_4 в присутствии катализатора — колчеданного огарка (1%) и (для уменьшения спекания) каолина (3%), являющегося слабым катализатором. В неподвижном слое (подача газа сверху) или слабо перемешиваемом слое (подача газа снизу) при 570° (максим. т-ре, при которой не происходит плавление смеси солей) степень конверсии составляла 95—96% при продолжительности р-ции до 2 час. При однократном прохождении газа через зону р-ции в течение 1 сек. степень использования SO_2 составляла 30—40%. В псевдоожиженном слое высотой 60—70 *мм* при величине частиц соли 0,35—0,5 *мм* и 570° степень конверсии составляла 98—99%. Продолжительность р-ции 1 час, но степень использования SO_2 при прохождении через зону р-ции в течение 0,15 сек. составляла только 1—2,7%. Тепловой расчет показывает, что конверсия KCl в K_2SO_4 может быть осуществлена за счет тепла газов, выходящих из печи для обжига колчедана (~700°) без подвода тепла извне. Г. Р.

4344. Потери в производстве хлористого калия в зависимости от состава сырой соли. Крокер (Die Verluste der Kaliumchloridherstellung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Rohsalzes. Kroker U.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 2, 82—87 (нем.)

Даны анализ потерь KCl при его произ-ве в зависимости от состава сырой соли и несколько типовых балансов. А. М.

4345. Лабораторная разработка способа получения фторосиликата кальция и технического фтористого кальция (плавикового шпата) из фторсодержащих газообразных продуктов суперфосфатных заводов. Каптаноглу (Süperfosfat fabrikalarinda flor bileşiği gazlerinden kalsiyum floro silikat ve teknik kalsiyum florür (fluspat) istihsaline dair lâboratuar araştirmasi. Kaptanoglu Insan), Demir ve çelik, 1953, **2**, № 8, 182—184 (турец.)

Приводятся технологич. схема и описание метода получения $CaSiF_6$ и CaF_2 из содержащих HF газообразных продуктов суперфосфатных и других з-дов. П. А.

4346. О разложении карбида кальция при нагревании. Нюландер (Über den Zerfall von Kalziumkarbid bei Erhitzung. Nylander Rune), Chemiker Ztg., 1954, **78**, № 24, 834—838 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

При нагревании выше 300° технич. CaC_2 частично разлагается с выделением C, ввиду чего при произ-ве $CaCN_2$ выход последнего снижается. Дан критич. обзор теорий, объясняющих разложение CaC_2: 1) диссоциацией на элементы; 2) разложением с образованием субкарбида CaC; 3) разложением содержащегося в технич. CaC_2 ацетилида Ca $Ca(HC_2)_2$ или $CaC_2 \cdot C_2H_2$; 4) разложением за счет влаги, поглощенной при измельчении. Последняя теория общепринята, однако указан ряд фактов, которые до сих пор не были достаточно изучены. Г. Р.

4347. К вопросу образования основной азотнокислой соли свинца при производстве силиката свинца. Банных З. С., Полякова Е. М., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 81—84

Микроскопический анализ осадков силиката Pb (близкого по составу к ф-ле $PbO \cdot 2SiO_2$ и с трудом отмываемого от NO_3-ионов), полученных осаждением из 20%-ного р-ра $Pb(NO_3)_2$ (I) р-ром Na_2SiO_3 при различных избытках I, показал наличие в осадках кристаллов, близких по составу и растворимости к основной соли $Pb(OH)NO_3$ II, полученной осаждением из 20%-ного р-ра I 9%-ным р-ром NaOH. Так как кол-во кристаллов II увеличивается с увеличением избытка I и растворимость II повышается с повышением т-ры, то для уменьшения кол-ва кристаллов II силикат Pb следует осаждать из более разб р-ров и промывать осадок горячей водой. Г. Р.

4348. Переработка промышленных отходов. Шаррен (De l'utilisation de quelques sous-produits industriels. Charrin V.), Génie civil, 1954, **131**, № 17, 332—334 (франц.)

Получаемые в больших кол-вах отходы глиноземного произ-ва в виде красных шламов (I) (при переработке

бокситов по так называемому мокрому способу) могут быть частично использованы как красящие в-ва. В Италии изучался способ взаимодействия I с содой, в результате чего получается алюминат и феррит Na; алюминат выщелачивается, а феррит разлагается с образованием каустич. соды и гидрата окиси Fe. Наряду с этим обеспечивается извлечение из I некоторого кол-ва Ti. Имеются сведения, что пущен з-д по переработке I указанным способом производительностью 10 *т/сутки*. Использование I как сырья для металлургич. пром-сти возможно для выплавки чугуна при добавлении извести, причем I предварительно подвергают агломерации с небольшими кол-вами угольной пыли. Шлаки состоят из алюмината Ca, который обработкой содой переводят в алюминат Na, возвращаемый в нормальный цикл произ-ва глинозема. Исследован также способ прямой выплавки стали из I, предварительно агломерированных и шихтованных с колчеданными огарками или другими железосодержащими материалами, содержащими 5—20% Si. Использование колчеданных огарков (II) возможно для переработки их на железо и цементный клинкер. Процесс, осуществленный на цементном з-де в Барселоне, заключается в прокаливании во вращающейся печи шихты из II, угля, известковых и глинистых материалов. Некоторый интерес представляет переработка II на красящие в-ва, а также использование II в с. х. в качестве в-в, улучшающих структуру торфянистых почв и пр. Газоочистительная масса (III) по мере накопления в ней соединения серы может быть использована как заменитель желтой серы, применяемой для борьбы с вредителями виноградников, но только в том случае, если III не содержит цианистых соединений. Заслуживает внимания использование III как сырья для сернокислотной пром-сти путем дозированной добавки III к пириту. Отходы, получаемые при переработке сланцев, с успехом используются для произ-ва строительных материалов, для этой же цели могут быть использованы отходы каменноугольной пром-сти. Красные и черные шламы, являющиеся отходами анилинового произ-ва, используются в настоящее время в основном для очистки светильного газа. Ю. К.

4349. **Химическая обработка низкокачественных марганцевых руд. Переработка MnO_2 в $MnSO_4$.** **Блумберг, Морган** (Chemical treatment of low-grade manganese ores: Conversion of manganese dioxide into manganese sulphate. Blumberg Ruth, Morgan T. D.), J. Appl. Chem., 1953, **3**, № 5, 223—233 (англ.)

4350. **Разделение экстракцией жидкость — жидкость. Экстракция соляной кислотой из смеси кетонов.** **Уэрнинг, Хигби** (Separation by liquid-liquid extraction. Hydrochloric acid extraction from mixed ketones. Werning Joseph R., Higbie Kenneth B.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2491—2494 (англ.)

Разработан процесс разделения Ta и Nb в бедных рудах экстракцией 12 н. HCl из смеси алифатич. кетонов. Для исследования брались Ta и Nb, регенерированные из оловянных шлаков, богатых Fe и кремнием, последний легко удалялся предварительным хлорированием руды. Хлориды Ta, Nb и Fe растворялись в кетонах с конц-ией от 10 до 50 *г/л*. Исследовалась экстракция неочищ. хлоридов (I) (примесь Fe больше суммы Ta + Nb) и очищ. хлоридов (II) (содержание Fe 0,1%). Найдено, что лучшим экстрагентом является 12 н. HCl, а лучшим р-рителем пентахлоридов Ta и Nb диизобутилкетон (III). Добавка ряда других кетонов, особенно метилизобутилкетона (IV), диизопропилкетона, бутилэтилкетона снижает экстракцию Nb. Объемное отношение IV к III, равное 0,4, дает оптимальное разделение для II, а для I—при отношении 0,8—1,0. Экстракция Ta и Nb из смеси кетонов увеличивается с ростом начальной конц-ии металлов в III как для I, так и для II. Солянокислый экстракт Ta содержит 0,1% Fe, а Nb, очищ. от Fe промывкой 14—20% серной к-той, содержит 0,1% Fe. При осаждении из р-ра серной к-ты 28% аммиаком получается Fe с содержанием Nb от 1,0 до 2,0%. Кетон регенерируется промывкой 3 н. HCl. При однократной операции перемешивание (встряхивание) продолжается 55 мин. и отстаивание для расслаивания 1 час. Экстракт содержит 84,4% Ta и 15,6% Nb, в кетонах остается 2,4% Ta и 97,6% Nb для II. При трехкратной экстракции из того же самого начального р-ра получается экстракт, содержащий 98,8% Ta и 1,2% Nb, а в кетонах остается 1,0% Ta и 99,0% Nb при отношении фаз 1 : 1. Процесс может быть непрерывным и применяться к более богатым рудам Л. Ю.

4351 П. **Выделение солей в мелкокристаллической форме из больших количеств горячих растворов.** (Procédé pour la precipitation de sels en fins cristaux à partir de grandes masses de lessives chaudes) [Didier-Werke A.-Ges.]. Франц. пат. 1026646, 29.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6557 (нем.)]

Горячий р-р смешивают с холодным р-ром, содержащим зародыши кристаллов (маточный р-р), и смесь разбрызгивают через насадки в камеру, в которой она отбрасывается струей холодного воздуха на спец. поверхности. Оба р-ра можно разбрызгивать раздельно, но параллельно. А. С.

4352 П. **Стабилизация смесей твердых гранулированных веществ (боратов и хлоратов).** **Найт** (Stabilization of mixtures of granular solids such as borates and chlorates. Knight Harold P.) [Borax Consolidated, Ltd]. Пат. США 2700604, 25.01.55

Патентуется способ обработки многих сложных гранулированных твердых в-в для понижения выделения из них отдельных компонентов, один из которых водорастворим, относительно сильно гидратирован и сохраняет свою стабильность в присутствии других водорастворимых компонентов при т-ре ниже фактич. т-ры превращения гидратов из одной формы в другую. Обработку производят нагреванием смеси до т-ры выше фактич. т-ры превращения гидратов. При этом выделяется гидратационная вода и понижается ее содержание в первом компоненте; остальные компоненты также частично переходят в р-р. Затем смесь охлаждают до т-ры ниже действительной т-ры перехода гидратов, в результате чего гидратационная вода вновь абсорбируется и растворенные в-ва выделяются. В. Я.

4353 П. **Производство перекиси водорода.** **Мак-Фейдьен, Джаффа** (Production of hydrogen peroxide. MacFadyen Kenneth W., Jaffa Ned E.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2661268, 1.12.53

Усовершенствование способа произ-ва H_2O_2 р-цией BaO_2, CO_2 и H_2O при повышенном давлении и охлаждении состоит в том, что р-цию проводят под давлением CO_2 не менее 8,75 *ат* в присутствии H_3PO_4 (не менее 0,1%, считая на P_2O_5). Е. Р.

4354 П. **Метод получения твердых растворов гидридов металлов в галоидных соединениях металлов.** **Гибб** (Method for preparing solid solutions of metal hydrides in metal halides. Gibb Thomas R. P., Jr) [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2702281, 15.02.55

Предлагается метод получения твердого р-ра гидрида щел. металла (Na, K, Rb, Cs) в галогенидах щел. и щел.-зем. металлов, состоящий в нагревании галогенидов до т-ры плавления в смеси со щел. металлами в присутствии H_2. Нагревание продолжается до тех пор, пока масса не абсорбирует требуемого кол-ва H_2 для образования гидрида металла в галогениде. Последний должен иметь более высокую т-ру плавления, чем т-ра,

при которой давление продуктов диссоциации свободного гидрида металла будет ~1 *атм.* Б. Т.

4355 П. Очистка растворов едкого натра. Ньюбауэр, Элмор, Элерс, Туайхаус (Purification of sodium hydroxide solutions. Neubauer Joseph A., Elmore Frank R., Ehlers Nelson J., Twiehaus Hobert C.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Канад. пат. 507749, 30.11.54

Предложен метод очистки р-ра, содержащего 45—60 вес.% NaOH, от находящейся в нем примеси NaCl. Очистка производится введением загрязненного р-ра NaOH в верхнюю часть колонны, в которую снизу противотоком впускают водн. раствор NH_3 концентрацией не менее 88 вес.%. Впускаемый снизу аммиачный р-р, при поднятии вверх, образует первую (верхнюю) жидкую фазу, содержащую большую часть NH_3 и весь NaCl. Спускающийся вниз очищ. от NaCl р-р NaOH образует вторую жидкую фазу с преобладанием в ней NaOH. Процесс экстрагирования протекает при 60° под давл. 28 *ати*. Выделение NH_3 из жидких аммиачной и щел. фаз производится под давл. 10,5 *ат* при нагревании. Продукты отгонки из обеих фаз смешиваются для получения р-ра, содержащего 88 вес.% NH_3, используемого для очистки новой порции водн. р-ра едкого натра. Усовершенствование метода состоит в постепенном ступенчатом снижении давления как при процессе очистки, так и при выделении аммиака из обеих фаз. Скорость стекания жидких аммиачной и щел. фаз регулируется так, чтобы граница раздела между ними поддерживалась выше точки введения в колонну аммиака, но не менее, чем на 60% и не более, чем на 90% расстояния между точками введения аммиачного р-ра и водн. едкого натра. Вводимые в колонну весовые кол-ва NH_3 и NaOH должны относиться между собой как 5,370 : 13,084. Б. Т.

4356 П. Способ получения карбоната калия (Verfahren zur Herstellung von Kaliumcarbonat) [Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture]. Австр. пат. 178911, 25.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2045 (нем.)]

На KCl и первичный или вторичный амин или их смесь, не содержащую триметиламина, воздействуют CO_2 (газом). Напр. в 200 *мл* 25%-ного р-ра монометиламина пропускают CO_2 при достаточном охлаждении. Затем в этот р-р добавляют 68 *г* KCl и обрабатывают CO_2 в автоклаве под давл. 3 *ат* при обычной т-ре. Через 2 часа отделяют осадок $KHCO_3$. Г. Р.

4357 П. Продукт, содержащий цианамид щелочного металла (Product containing an alkali metal cyanamide) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 153112, 24.09.53

Способ получения состоит в том, что смесь $CaCN_2$ (**I**), воды (**II**) и гидроокиси щел. металла (**III**) в мол. соотношениях $I : II \cong 1 : 1—2$ и $I : III \geq 1 : 1$ нагревают при 90—110° в течение, по меньшей мере, 1 часа. Я. К.

4358 П. Метод получения сульфата калия. Форбургер, Хоффер (Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat. Vorburger André Joseph, Hoffer Oscar) [Potasse et Produits Chimiques Soc. An.]. Австр. пат. 180065, 10.11.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 14, 3226 (нем.)]

Предложен метод получения K_2SO_4 из KCl и $CaSO_4$ в присутствии NH_3. KCl и $CaSO_4$ могут быть взяты в виде технич. солей — KCl с содержанием NaCl до 11% и $CaSO_4$ в виде гипса, полугидрата или ангидрита. Соли подвергают измельчению под давлением в присутствии конц. водн. р-ра NH_3 концентрацией 415 *г/л* (50%) или больше. Процесс может быть цикличным, с рекуперацией тепла и NH_3. К. Э.

4359 П. Способ получения сульфата натрия, легко восстанавливаемого водородом до сульфида натрия. Цирнгибль (Verfahren zur Herstellung eines mit Wasserstoff leicht zu Natriumsulfid reduzierbaren Natriumsulfats. Zirngibl). Пат. ГДР 6592, 6.02.54

Способ получения Na_2SO_4, свободного от Fe и легко восстанавливаемого H_2 до Na_2S, состоит в том, что смесь Na_2SO_4 с катализатором (колчеданные огарки) смачивают 35%-ной H_2SO_4, брикетируют и прокаливают во вращающейся печи при 700° с доступом воздуха. Напр. 100 *кг* 99%-го Na_2SO_4 смешивают с 1,5 *кг* огарков и 18 *л* H_2SO_4 (уд. в. 1,25), формуют в брикеты и обжигают. З. Л.

4360 П. Получение гипосульфита щелочного металла (Preparation of alkali metal hyposulphite) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 717207, 20.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 3489 (англ.)]

Гипосульфиты щел. металлов (Na, K, Li) получают, пропуская SO_2 в продукт присоединения щел. металла (**I**) к эфиру (**II**) многоатомного спирта, предпочтительно при т-ре от —10 до +30°. **I** получают при введении тонкодиспергированного металла в инертном р-рителе, напр., ксилоле, толуоле или бензине, в **II**, который получают из *н*-алкендиолов, напр., $C_2H_4(OH)_2$ и $(HOC_2H_4)_2O$. замещением H-атома одной или нескольких OH-групп углеводородным радикалом, напр., алкилом (предпочтительно) с прямой или разветвленной цепью или циклоалкилом. **II** содержит алкил-, арил-группы или те и другие. Напр., SO_2 (газ) пропускают непрерывно через смесь 100 ч. 50%-ной дисперсии Na в ксилоле с 500 ч. $C_2H_4(OCH_3)_2$ при 10°; полученный белый осадок $NaHSO_2$ отделяют центрифугированием, промывают с помощью C_2H_5OH и $(C_2H_5)_2O$ и высушивают. Г. Р.

4361 П. Способ и аппаратура для получения гипосульфитов. Бенкер, Шле (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hyposulfiten. Bencker Franz, Schlee Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 900336, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7722 (нем.)]

Водный р-р, содержащий сульфит и бисульфит, пропускается вместе с амальгамой через реактор со скоростью в 5—15 раз большей скорости движения амальгамы. Во всех частях реактора pH почти не меняется (4,5—6,5). После полного или частичного отделения образовавшегося гипосульфита (с помощью NaCl, спирта и др.) вне зоны восстановления в р-р подается SO_2 при охлаждении. Затем р-р вновь обрабатывается амальгамой. Соединений H_2S при этом не образуется. Продукт не содержит Hg. Амальгама может содержать 0,1% Na. З. Л.

4362 П. Усовершенствования в производстве гидросульфитов щелочных металлов (Improvements in the manufacture of alkali-metal hydrosulphites) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Инд. пат. 50539, 3.03.54

Патентуется способ получения гидросульфитов щел. металлов путем взаимодействия амальгамы щел. металла с р-ром бисульфита щел. металла в водно-спирт. среде. А. С.

4363 П. Способ и установка для получения раствора поваренной соли с одновременным получением дистиллированной воды. Нисолль (Verfahren und Anlage zur Gewinnung von in Lösung befindlichem Kochsalz unter gleichzeitiger Erzeugung von destilliertem Wasser. Nisolle Léon) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Пат. ГФР 899937, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2741—2742 (нем.)]

Патентуется способ и установка для получения р-ра NaCl с одновременным получением дистилл. воды. Морская вода испаряется в следующих друг за другом ка-

мерах испарения и концентрирования, причем в каждой камере происходит нагревание с помощью теплой воды, взятой с поверхности моря. Для частичного испарения р-ра в камере создается вакуум. Образующийся при этом пар отсасывается и конденсируется в дистилл. воду путем теплообмена с холодной водой, взятой из глубины моря. Затем частично упаренный р-р подается в следующую испарительную камеру и т. д., пока не выделится NaCl. Дана схема установки. З. М.

4364 П. Способ получения хлоритов щелочного или щелочно-земельного металла. Эрбе (Verfahren zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkalichloriten. Erbe Friedrich) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ГФР 892890, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9365 (нем.)]

Патентуется способ получения хлоритов щел. или щел.-зем. металлов действием нагретых газов, содержащих ClO_2, на водн. суспензию Zn-пыли. Р-ция обмена получаемого $Zn(ClO_2)_2$ с водн. р-ром гидроокиси щел. или щел.-зем. металла и отделение выпавшей $Zn(OH)_2$ от р-ра хлорита осуществляется в щел. среде при т-ре 20—40° (лучше 30—35°). З. Л.

4365 П. Получение окиси бериллия (Procédé de récupération de l'oxyde de béryllium) [The Council of Scientific and Industrial Research]. Франц. пат. 1042241, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2980 (нем.)]

Предложен метод получения BeO из р-ров Na-Be-фторидов, подвергая последние электролизу с графитовыми электродами при комнатной т-ре в камере с диафрагмой из пористого материала или асбестовой ткани. В качестве побочного продукта получают хлор. Э. К.

4366 П. Получение безводного хлористого бериллия. Егер (Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Berylliumchlorid. Jaeger Gustav) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalvormals Roessler]. Пат. ГФР 886596, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1328 (нем.)]

Патентуется способ получения безводн. $BeCl_2$ действием Cl_2 или Cl_2-содержащими газами на сформованную смесь BeO и C и нагреванием последней электрич. током до т-ры р-ции. Напр. осажденный $Be(OH)_2$ смешивают с непроводящим ток C (древесный уголь) и связующим в-вом (пек или смола), формируют смесь в брикеты и нагревают. З. Л.

4367 П. Способ и аппаратура для термического разложения сульфата магния и других сульфатов и хлоридов (Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Zersetzung von Magnesiumsulfat und anderen Sulfaten, sowie von Chloriden) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 878801, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10320—10321 (нем.)]

Патентуется способ и аппаратура для разложения $MgSO_4$, а также сульфатов и хлоридов других металлов обработкой тонкоизмельченного материала горячими газами. Материал с целью измельчения и разложения продувается горячими газами через сопла, направленные вдоль аппарата для разложения. Температура газов на выходе должна быть близка к т-ре разложения обрабатываемых солей. Отделение образующихся окислов от газов происходит после частичного охлаждения вне реакционного пространства. З. Л.

4368 П. Способ и аппарат для гашения обожженной извести. Беккенбак (Process and apparatus for the slaking of burnt lime. Beckenbach K.). Англ. пат. 702001, 6.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 319 (англ.)]

Известь (с размером частиц 0,5—2 *мм*) подается шнековым транспортером в нижнюю часть аппарата трапецоидальной формы, куда также подается вода для гашения. Материалы непрерывно смешиваются; гашеная известь накапливается в верхней части аппарата, причем превращается поднимающимся водяным паром в рассыпчатый порошок, и выгружается вверху. Г. Р.

4369 П. Получение стабильной, сухой порошкообразной хлорной извести. Карстен, Фёсте (Herstellung von haltbarem, wasserarmem, pulverförmigem Chlorkalk. Karsten Otto, Voeste Max) [Deutsche Solvay-Werke G. m.b.H.]. Пат. ГФР 887037, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9364—9365 (нем.)]

Хлорирование извести производится периодически, причем после каждого периода хлорирования продукт продувается сухим воздухом: горячим для отгонки влаги или холодным для охлаждения реакционной массы. З. Л.

4370 П. Усовершенствования производства карбида кальция. Вильямс, Берни (Perfectionnements à la fabrication du carbure de calcium. Williams Audley O., Burney Walter G. Mc), [American Cyanamid Cy.] Франц. пат. 1066029, 1.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 952 (франц.)]

Известь и кокс нагревают в электрич. печи, отличающейся тем, что в открытой ванне между электродами установлены охлаждаемые подвижные зонты (которые можно по желанию опускать и поднимать) покрывающие значительную часть поверхности шихты и служащие для отсоса выделяющихся при р-ции газов и пыли, для чего в зонтах поддерживают разрежение. Г. Р.

4371 П. Способ получения растворов гидрида алюминия или комплексных соединений гидрида алюминия с галогенидами алюминия. Хертвиг (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumwasserstofflösungen bzw. von Aulagerungsverbindungen des Aluminiumwasserstoffs an Aluminiumhalogenide. Hertwig Askan) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ГФР 911131, 10.05.54. [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10561 (нем.)]

Предложен метод получения р-ров AlH_3 или сложных гидридов Al и металлов I, II и III групп периодич. системы (соответственно металлы с порядковыми номерами 11—55, 4—56, 31—81) с галогенидами Al проведением р-ции между галогенидами Al (взятыми в точно рассчитанном кол-ве), растворенными в безводн. органич. жидкостях, и соответствующими гидридами или их смесью. Г. Р.

4372 П. Способ производства окиси алюминия. Кирсебум, Шёстранд (Procédé de fabrication d'oxyde d'aluminium. Kirsebom G. N., Sjöstrand E. E.), Франц. пат. 1036182, 4.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1109 (франц.)]

Для получения Al_2O_3 сухим путем алюминиевую руду, напр. боксит, сплавляют с сернистым сырьем (колчедан, пирит), взятым в кол-ве, достаточном для превращения соединений Al в Al_2S_3, в присутствии углерода. Al_2S_3 отделяют и нагревают при высокой т-ре в присутствии воздуха, причем Al_2S_3 возгоняется и сгорает, образуя Al_2O_3 и SO_2. Продукты сгорания охлаждают и пропускают через фильтр для отделения Al_2O_3, который получается в виде тонкого порошка. Г. Р.

4373 П. Производство частиц глинозема определенной формы. Меррей, Мол (Manufacture of shaped alumina particles. Murray Maurice J., Moehl Reno W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2703315, 1.03.55

Патентуемый процесс произ-ва частиц Al_2O_3 определенной формы отличается введением диспергированных пузырьков газообразного NH_3 в золь Al_2O_3 до достижения pH смеси ~5, после чего в смесь добавляют органич. основной гелеобразующий агент, поддерживая т-ру выше т-ры желатинизации. Затем смесь пропускают в виде капелек в водн. суспендирующую среду с т-рой 50—105°, где эти капли находятся в течение периода, достаточного для образования из них частиц гидрогеля. Б. З.

4374 П. Способ осаждения гидроокиси алюминия из растворов алюминатов щелочных металлов. Штрассен, Нихус, Цирнгибль (Verfahren zur Fällung von Tonerdehydrat aus Alkalialuminatlösungen. Strassen Heinrich Zur, Niehuus Hans, Zirngibl Hans). Пат. ГДР 7794, 9.08.54

Патентуется способ осаждения углекислотой $Al(OH)_3$ (I) из р-ров щел. алюминатов. Процесс ведут до получения суспензии I $\geqslant$100 *г/л* (лучше 200—500) в аппаратах (один или несколько соединенных последовательно), снабженных внутренним открытым цилиндром. В последний сверху непрерывно поступает по трубам р-р алюмината и CO_2; осветленный р-р отбирается с наружной стороны цилиндра, а образующийся I осаждается и отбирается из конусной части аппарата. Величина частиц I регулируется скоростью подачи CO_2. Общее время нахождения I в аппарате 1—2 часа. Приведены чертеж аппарата и примеры. Н. С.

4375 П. Способ приготовления затравки для получения гидроокиси алюминия в тонкодиспергированной форме из растворов щелочных алюминатов с применением перемешивания. Блох, Гризинг (Verfahren zur Erzeugung eines für das Ausrühren von äußerst feinkörnigem Tonerdehydrat aus Alkalialuminatlaugen geeigneten Impfstoffes. Bloch Ernst, Griesing Fritz) [Aluminium-Industrie A.-G.]. Пат. ГФР 897843, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 15, 3305 (нем.)]

Разбавляют 1—6-кратным (лучше 2—3-кратным) объемом воды при нормальной т-ре и перемешивании и насыщ. р-р алюмината щел. металла, в котором мол. отношение M_2O: $Al_2O_3 \leqslant 1,1:1$. Образовавшийся осадок фильтруют без промывания или отделяют декантацией. Осадок суспендируют в воде и перемешивают течение длительного времени слабощел. суспензию при 30—70° (лучше 35—60°). Н. С.

4376 П. Способ получения хлористого алюминия (Procédé pour la production de chlorure d'aluminium) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1069243, 10.02.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1209 (франц.)]

Для получения $AlCl_3$ проводят р-цию между Al_2O_3 тонкого помола или содержащими его соединениями и хлорирующими и восстанавливающими газами. Р-ция проводится в псевдоожиженном слое порошка Al_2O_3. В качестве газовой смеси может быть использована смесь CO и Cl_2, которая, проходя через катализатор, превращается в $COCl_2$, которым обрабатывают Al_2O_3. З. М.

4377 П. Способ выделения хлористого алюминия из газов. Гроте (Process for separating aluminium chloride from gases. Grothe Hans) [Soc. Anon. pour l'Industrie de l'Aluminium]. Англ. пат. 713192, 4.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2509 (нем.)]

Пары $AlCl_3$ пропускают при 200—250° через смесь из двух или нескольких твердых хлоридов Na, K, Li, Ca или Mg с некоторым кол-вом $AlCl_3$. Полученный плав, обогащенный $AlCl_3$, смешивают с плавом из смеси хлоридов щел., щел.-зем. металлов и (или) Mg и $\sim$10% $AlCl_3$ и выдерживают при $\sim$700°. При этом образуются два слоя, из которых отделяют слой, более богатый $AlCl_3$, и применяют его, напр. для электролиза. Г. Р.

4378 П. Аппаратура для производства трехфтористого бора (Appareillage de fabrication de trifluorure de bore) [Soc. d'Electro-Chimie et d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1072716, 15.09.54 [Chemie et industrie, 1955, 73, № 1, 100 (франц.)]

Для произ-ва BF_3 р-цией между фторсульфоновой и борной к-тами части аппаратуры, соприкасающейся с продуктами, изготовляют из материалов, содержащих кремнезем: стекла, пирекса, керамики, фарфора, кварца. Последний является наиболее подходящим материалом. Г. Р.

4379 П. Способ изготовления высокодисперсной кремневой кислоты. Клёпфер (Verfahren zur Herstellung von hochdisperser Kieselsäure. Kloepfer Harry) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 900574, 28.12.53 [Chem Zbl., 1954, 125, № 21, 4694 (нем.)]

Высокодисперсную SiO_2 получают при разложении паров галогенидов Si в пламени горящей смеси горючих газов вместе с инертными газами. Размер частиц SiO_2 можно регулировать содержанием O_2 в пламени. В. С.

4380 П. Синтетический рутил и способ его получения. Уэйнер (Synthetischer Rutil und Verfahren zu seiner Herstellung. Wainer Eugene) [National Lead Co.]. Пат. ГФР 887623, 24.08.53 [Ber. Dtsch. keram. Ges., 1953, 30, № 12, P48 (нем.)]

Патентуется способ получения диэлектрика для конденсаторов из кристаллич. рутила в зернах (величиной 1—2 μ), содержащего 0,1—0,3% Al_2O_3 (от веса TiO_2) З. Л.

4381 П. Приспособление для получения солей гидроксиламина. Шуберт (Vorrichtung zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. Schubert Friedrich) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 884357, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 8, 1803 (нем.)]

Соли гидроксиламина получают при р-ции SO_2 с охлаждаемым водн. р-ром нитрита и бисульфита, причем р-р непрерывно пропускается через наполненный SO_2 удлиненный графитовый реактор-холодильник. Н. А.

4382 П. Метод раздельного получения синильной кислоты и аммиака из газов и паров. Верхейм, Беккер, Кронахер (Verfahren zur getrennten Gewinnung von Blausäure und Ammoniak aus Gasen und Dämpfen. Wehrheim Werner, Becker Erich Heinz, Kronacher Hermann) [C. Otto und Co. G. m. b. H.]. Пат. ГФР 912690, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10629 (нем.)]

NH_3 поглощается при 20—30° и малом времени контакта между газом и жидкостью в присутствии достаточного кол-ва CO_2, снижающей растворимость HCN в промывной жидкости. Из последней путем дальнейшего прибавления CO_2 выделяют кислые составные части и затем NH_3. HCN выделяется из промытых газов с помощью соответствующего абсорбента. А. М.

4383 П. Способ выделения HCN из газовой смеси, содержащей HCN, CO_2, NH_3 (Process for the recovery of hydrocyanic acid from a gaseous mixture comprising the same together with carbon dioxide and ammonia) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Англ. пат. 697505, 23.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3564—3565 (англ.)]

Способ состоит в том, что к газовой смеси, состоящей из HCN, NH_3 и CO_2, добавляют при 40—60° в промывной башне такое кол-во водн. р-ра NH_4OH, что все наличие CO_2 выделяется в виде $(NH_4)_2CO_3$. HCN отгоняют из промывных вод введением нерастворимых газов З. М.

4384 П. Способ производства хлористого тионила. Фрик (Process for making thionyl chloride. Fricke Edwin F.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 496769, 13.10.53

Описано несколько вариантов способа получения $SOCl_2$ (I) из SO_2, Co и Cl_2. 1. Смесь SO_2, CO и Cl_2 пропускают через ряд зон с активированным углем (II), т-ра которых от зоны к зоне повышается в пределах 160—220°. Т-ру каждой зоны регулируют пропуска-

нием через нее дозируемых кол-в реагирующих в-в. После выделения I из продуктов р-ции остаток смешивают с SO_2, смесь пропускают через зону с II при т-ре 280—350° и из продуктов р-ции выделяют дополнительно I. 2. Смесь почти эквимолекулярных кол-в SO_2, CO и Cl_2 пропускают через II с т-рой 160—180°, продукты р-ции смешивают со свежим кол-вом исходной смеси, пропускают через II с т-рой 180—220° и выделяют I из продуктов р-ции, причем т-ру каждой зоны регулируют введением в нее реагирующих газов в различных ее точках. 3. Смесь почти эквимолекулярных кол-в SO_2, CO и Cl_2 пропускают через II при ~170°, продукты р-ции смешивают со свежим кол-вом исходной смеси и пропускают сначала через II с т-рой ~20° (т-ру обеих зон регулируют, как в первом способе), а потом через зону с т-рой 10—15°, жидкий конденсат разделяют дробной перегонкой на I и SCl_2, а несконденсированные пары и газы смешивают с SO_2 и пропускают через 3-ю зону с II при ~310°, продукты р-ции по выходе из 3-й зоны охлаждают до т-ры ниже —30° и жидкий конденсат фракционируют на I, SO_2, SCl_2 и $COCl_2$, из которых SO_2 возвращают на 1-ю стадию процесса, $COCl_2$ в 3-ю зону, а SCl_2 вместе с SCl_2 из 1-й и 2-й зон приводят во взаимодействие с SO_3 и выделяют I. Я. К.

4385 П. Активированная двуокись урана и процессы ее приготовления. Полиссар (Activated uranium dioxide and processes of producing the same. Polissar Milton J.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2678257, 11.05.54

UO_3 восстанавливают газом, содержащим CH_4, при т-ре 400—500°, при этом получают пирофорную UO_2. В. Ш.

4386 П Способ приготовления фосфорофтористоводородной кислоты. Мюлдер, Смитхёйсен (Werkwijze ter bereiding van haxafluoorfosforzuur. Mulder Albertus Johan, Smithuysen Willem Carel B.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 73991, 15.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13179—13180 (англ.)] См. РЖХим, 1955, 19179.

4387 П. Способ удаления фтористых соединений из отходящих газов (Procédé d'élimination du fluor combiné dans des emanations) [American Zinc, Lead and Smelting Co.]. Швейц. пат. 289677, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9115 (нем.)]

Отходящие газы пром-сти. содержащие SiF_4, HF и H_2SiF_6 пропускаются через увлажненный порошок природного $MgSiO_3$. При этом образуется $MgSiF_6$. З. Б.

4388 П. Способ получения хлористого водорода. Черноцкий (Verfahren zur Herstellung von Chlorwasserstoff. Czernotzky Adolf). Пат. ГДР 7039, 10.05.54 (нем.)

Патентуется способ получения HCl (газ) из Cl_2 и H_2 с возвращением обратно в процесс избытка H_2 и наличием давления в отводной системе на 2% больше, чем в водородной магистрали. Для переработки отходящего газа предусмотрена особая печь, в результате чего с отходящим газом теряется в 6 раз меньше H_2, чем в обычном способе. При проникновении Cl_2 в отводную систему последняя автоматически отключается от главной водородной магистрали. З. Л.

4389 П. Способ и аппаратура для абсорбции газов жидкостью, особенно для получения соляной кислоты (Verfahren zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, insbesondere zur Erzeugung von Salzsäure, und Verrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens) [Elektrochemische Werke Rheinfelden]. Швейц. пат. 295386, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9832 (нем.)]

Патентуется способ абсорбции газов, в котором через абсорбер, выполненный в виде вертикальной трубы, составленной из секций переменного диаметра, протекает тонкой струей жидкость. В каждой секции размещены друг над другом полые изнутри охлаждаемые тарелки. Если, напр., вводить в абсорбер снизу со скоростью 2000 *г/мин* газовую смесь 85% HCl, а сверху подавать 3,6 *л/мин* H_2O, то можно получить 4,3 *л/мин* HCl (к-та) с содержанием HCl 463 *г/л* при 38°. Дана схема. З. Л.

4390 П. Очистка растворов соляной кислоты. Мак-Гарви (Purification of hydrochloric acid solutions. McGarvey Francis X.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2695875, 30.11.54

Описан циклич. процесс очистки р-ров соляной к-ты (с конц-ией ниже 5 *M*) от примеси соединений железа. Исходный р-р к-ты обрабатывают анионообменными смолами, содержащими полярные группы четырехзамещенного хлорида аммония, с последующим отделением смол от к-ты. Отработанные смолы регенерируют, промывая водой, объем которой составляет $\geq$90% от объема смол. Н. С.

4391 П. Способ выделения хлоридов из их газообразных смесей. Фрей, Вебер (Process for separating chlorides from gaseous mixtures thereof Frey Walter, Weber Robert) [Saurefabrik Schweizerhall]. Пат. США 2675890, 20.04.54

Способ разделения смеси, полученной хлорированием окисей металлов при высокой т-ре в присутствии восстановительного углеродистого материала, состоящей из паров хлоридов металлов, из которых по крайней мере один в нормальных условиях жидкий (ЖХМ), а другой твердый (ТХМ), конденсирующийся в том же интервале т-р, что и ЖХМ. Способ состоит из следующих ступеней: охлаждение горячей газовой смеси до т-ры несколько выше точки росы ЖХМ; в этом случае конденсируется в твердом виде большая часть ТХМ, которая отделяется от газа при этой же т-ре; охлаждение газа в нескольких холодильниках для конденсации хлоридов, причем весь ТХМ растворяется в ЖХМ. Г. Р.

4392 П. Невзрывающийся гидрат двуокиси хлора и метод его приготовления. Вильямсон, Хампел (Nonexplosive chlorine dioxide hydrate composition and process for producing same. Williamson Hilding V., Hampel Clifford A.) [Cardox Corp.]. Пат. США 2683651, 13.07.54

Патентуется процесс приготовления невзрывчатого гидрата ClO_2, не содержащего жидкой ClO_2. Поглощают ClO_2 из газовой смеси, состоящей из пара ClO_2 и инертного газа-разбавителя, насыщ. водн. р-ром ClO_2 при т-ре ниже ~15°, но выше т-ры замерзания водн. фазы. Парц. давление ClO_2 в газовой смеси должно быть по меньшей мере равно давлению пара ClO_2 в водн. фазе, измеренному над гидратом ClO_2, и должно лежать в пределах 100—500 *мм* рт. ст. Получающийся гидрат ClO_2 выделяют в виде сплошной массы, содержащей до ~24,9 вес.% ClO_2. В. Ш.

4393 П. Устойчивый состав, содержащий жидкую двуокись хлора. Стоун (Stable liquid chlorine dioxide composition. Stone William A.) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2678922, 18.05.54

Смесь состоит преимущественно из жидких ClO_2 и Cl_2, причем на каждые 2 вес. ч. Cl_2 приходится не более 1 вес. ч. ClO_2, а кол-во жидкой ClO_2 в смеси равно ~5 вес.%. Н. С.

4394 П. Получение бромистого водорода. Чжао Цзай-сян (Preparation of hydrogen bromide. Chao Tsai Hsiang) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2705670, 5.04.55

Для получения чистого безводн. газообразного HBr из бромида щел. металла и конц. H_2SO_4 реакционную смесь, содержащую воду, HBr и бромид щел. металла при весовом соотношении воды к брому (в виде бромида)

в пределах от 1 : 15 до 1 : 1, нагревают при 100—130° с обратным холодильником и постепенно добавляют к ней конц. H_2SO_4, которая реагирует с бромидом, причем выделяется безводн. газообразный HBr. Г. Р.

4395 П. Способ приготовления водных растворов, содержащих марганец. Д и н (Procédé de préparation de solutions aqueuses contenant du manganèse. D e a n R. S.). Франц. пат. 1031157, 22.06.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 914 (франц.)]

Водный р-р содержит кроме H_2O равновесную смесь трех компонентов — $Mn(OH)_2$, NH_4OH и HX (X — анион, образующий соль Mn, с растворимостью в воде, подобной $MnSO_3$). Содержание Mn в р-ре выше 10 *г/л* в расчете на $Mn(OH)_2$, причем Mn присутствует главным образом в форме аниона. Содержание свободного NH_4OH составляет по крайней мере 40% от веса всех трех компонентов (кроме H_2O) и достаточно для предотвращения образования осадка, что достигают путем добавки 1 *см*³ насыщ. р-ра $(NH_4)_2CO_3$ на 10 *см*³ р-ра, содержащего Mn. Р-р содержит в целом свыше 150 *г/л* всех трех компонентов и кол-во аниона X, стехиометрически эквивалентное содержанию Mn. Для получения такого р-ра обрабатывают в-во, содержащее Mn, с помощью водн. р-ра NH_4OH, содержащего необходимое кол-во NH_4X. Последний р-р содержит 50—300 *г/л* NH_3 и кол-во к-ты HX по крайней мере стехиометрически эквивалентное извлекаемому кол-ву Mn. А. И.

4396 П. Способ получения исходного материала для производства карбонила железа (Procédé pour l'obtention d'une matière de départ pour la production de fer carbonyle) [Badische Anilin - und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1061739, 14.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 100 (франц.)]

Материал, образованный сплавлением во вращающейся печи мелких металлич. стружек и остатка сульфида железа, полученного при произ-ве карбонила железа, быстро охлаждают в тонком слое толщиною $\leqslant 3$ *см*. Г. Р.

4397 П. Способ получения и отделения никеля и кобальта из кислых растворов. Р о б е р т с, М а к - Г о л и, Ш а у ф е л ь - Б е р г е р (Verfahren zur Gewinnung und Abtrennung von Nickel und Kobalt aus Säurelösungen. R o b e r t s E d w a r d S h e r i l l, M c G a u l e y P a t r i c k J o h n, S c h a u f e l b e r g e r F e l i x A l f r e d) [Chemical Construction Corp.]. Пат. ГФР 899557, 14.12.53 [Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954, **7**, № 3, 123 (нем.)]

Способ заключается в раздельном осаждении при различных величинах pH Ni и Co из р-ров соединений этих металлов, получаемых частичным растворением руд при различных величинах pH р-ров. З. М.

4398 П. Конверсия черной окиси железа в красную. С у э й н и (Processes for converting black iron oxide to red iron oxide. S w a n e y W i l l i a m A.) [United States Steel Corp.] Пат. США 2705188, 29.03.55

В водную суспензию тонкоизмельченной черной окиси Fe вводится SO_3 в конц-ии, еще не способной вызвать заметную р-цию с окисью Fe; далее добавляют газообразный SO_3 до образования в суспензии отдельных местных очагов с конц-ей H_2SO_4 выше 20%, что вызывает резко выраженную экзотермич. р-цию во всей суспензии с образованием сульфата Fe. Общее кол-во введенного SO_3 равно 10—20% стехиометрич. кол-ва, необходимого для получения сульфата Fe. Полученный промежуточный продукт прокаливают при 482—815°, в результате чего образуется красная окись Fe. И. А.

4399 П. Гидролиз газообразного хлорного железа. Р и в (Hydrolysis of gaseous ferric chloride. R e e v e L.) [United Steel Co., Ltd]. Англ. пат. 701797, 6.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 4, 376 (англ.)]

Fe_2O_3 получают в результате гидролиза $FeCl_3$ с небольшим избытком пара (англ. пат. 677645) при 400—800° на поверхности горячих частиц огнеупорного материала (Fe_2O_3 или другие окислы Fe, SiO_2, Al_2O_3 и т. п.), расположенных в виде одного или нескольких псевдоожиженных слоев. В. Ш.

См. также: Окислы 5368, 5369. Кислоты 3680. Соли 5370. Др. вопр. 5380

УДОБРЕНИЯ

4400. Будущее промышленности удобрений. М а й е р с (The future of the fertilizer industry. M y e r s H a r o l d E.), Farm Chemicals, 1954, **117**, № 5, 51—54 (англ.)

4401. Вопросы химии и технологии минеральных удобрений в Средней Азии. В о л ь ф к о в и ч С. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, № 3, 448—458

4402. Очередные задачи промышленности фосфатных удобрений СССР. К а р а т а е в И. И., Хим. пром-сть, 1953, № 3, 3—6

4403. Опыты с неорганическими удобрениями в Южной Австралии. П р е с к о т т (South Australian experience with inorganic fertilizers. P r e s c o t t J. A.), Proc. Nat. Inst. Sci., India, 1953, **19**, № 1, 27—28 (англ.)

4404. Аммиак как удобрение.— (Ammonia as a fertiliser.—), Chem. Age, 1953, **68**, № 1766, 727—728 (англ.)

4405. Безводный аммиак. Снабжение и распределение для агрономических целей. Р а й т (Anhydrous ammonia: Supply and distribution for agricultural use. W r i g h t L. H.), Butane-Propane News, 1954, **16**, № 12, 76—79 (англ.)

Приведены данные о развитии произ-ва NH_3 в США и потреблении его непосредственно в качестве удобрения, об установках для отпуска NH_3 потребителям и внесения его в почву. Е. Б.

4406. О наличии фосфоритов и производстве суперфосфата в Южной Африке. М а й б е р г (A review of the availability of phosphates and production of superphosphate in South Africa. M y b u r g h A. C.), S. Afric. Industr. Chemist, 1953, **7**, № 3, 47—50 (англ.)

Описываются работающие в настоящее время два суперфосфатных з-да общей мощностью 660 000 *т*, приводится подробная схема принятого технологич. процесса и указывается, что основным сырьем для суперфосфата является импортный марокканский фосфорит (в связи с отсутствием своего высококачественного сырья). Благодаря применению тонкого помола и новой технологии з-ды смогли выпустить 20%-ный суперфосфат с очень хорошими физ. свойствами из марокканского фосфорита. Л. Л.

4407. Обработка щелочами фосфоритной руды. I. Обработка едким натром фосфоритной руды под давлением. М а ц у м а э, М а т и д а, М и ё с и (燐鑛石のアルカリ處理に關する研究. 第1報. 加壓下に於ける燐鑛石の苛性ソーダ溶液處理について. 松前卓爾, 町田和夫, 三好千八,), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 752—754 (японск.)

Приведены новые методы произ-ва цитратнорастворимого фосфорнокислого удобрения, получаемого путем нагревания под давлением фосфоритной руды в р-ре NaOH (I). Авторами было установлено, что при применении автоклава удается понизить конц-ию I на 200 *г/л* по сравнению с конц-ией при применении метода нормального давления, благодаря чему появилась возможность обойтись без процесса концентри-

рования при использовании циркулирующего р-ра I. Дальнейшие исследования авторов будут производится без давления при конц-иях ниже 700 *г/л* I. Л.

4408. **Производство удобрений путем термической обработки фосфатных минералов.** **Джаяраман, Кришнасвами** (Production of fertilizers by thermal processing of phosphatic minerals. Jayaraman N., Krishnaswami K. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **B12**, № 3, 106—117 (англ.)

4409. **Исследование отношения некоторых фосфатов к действию фторидов в водном растворе.** **Шаррер, Гереке, Юнг** (Untersuchungen über das Verhalten einiger Phosphate gegenüber der Einwirkung von Fluoriden in wäßriger Lösung. Scharrer K., Gericke S., Yung W.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1953, **60**, № 3, 250—268 (нем.)

4410. **Изготовление суперфосфата; влияние различных факторов на скорость реакции и состав готового продукта.** **Нанн, Ди** (Superphosphate production: the influence of various factors on the speed of reaction and the composition of the product. Nunn R. J., Dee T. P.), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 6, 257—265 (англ.)

Факторами, влияющими на скорость р-ции между H_2SO_4 (I) и фосфоритной мукой (II), являются: природа фосфоритной руды, тонина ее помола, конц-ия применяемой I, весовое соотношение I к весу II и т-ра р-ции. Р-ция между I и II продолжается также в период дозревания. Описываются две серии опытов по изготовлению суперфосфата из марокканских фосфоритов. Первая серия опытов велась с II тонины помола, 68% которой проходило через сито 100 меш. Весовое соотношение изменялось от 60 до 45 ч. I к 100 ч. II. Конц-ия I менялась от 70% до 45%. Смешение I с II проходило при т-ре от 78 до 105°. Масса перемешивалась до тех пор, пока ее консистенция не становилась равной той, которая получалась в опыте при обработке II в течение 3 мин. 70%-ной I. Физ. и хим. свойства полученного суперфосфата определялись через 21 день после выгрузки продукта из камеры. Во второй серии опытов весовое соотношение I к II во всех опытах было одинаковое: 60 ч. I на 100 ч. II. Конц-ия I в одних опытах была 70%-ная, а в других 78%-ная. Тонина помола I менялась в пределах от 21 до 93% прохождения через сито 100 меш. Для определения скорости и хода р-ции брались пробы для анализа в различные промежутки времени хранения продукта, начиная с 5 мин. после выгрузки из камеры до 3 недель. Приведены таблицы, из которых видно, что наилучшие результаты (при любом соотношении I к II) дали опыты с 70%-ной I. Далее из полученных данных видно, что с повышением наличия свободной H_3PO_4 в продукте повышается процентное содержание водорастворимого P_2O_5. При повышении весового соотношения I с 50 до 65 ч. на 100 ч. II процентное содержание водорастворимого P_2O_5 (в P_2O_5 общем) повышается с 72 до 94,7%. Из тех же данных видно, что с понижением конц-ии I повышается процент влаги в суперфосфате. В. Я.

4411. **Грануляция суперфосфата.** **Сунгун** (Superfosfatin granülâsyonu. Sungun Kemâl), Demir ve çelik, 1953, 2, № 12, 270—273 (турец.)

Кратко рассматриваются основные методы грануляции суперфосфата и производится сопоставление основных свойств гранулированного суперфосфата с пылевидным, причем отмечается большее превосходство первого. Н. И.

4412. **Влияние добавок на температуру модификационного превращения аммиачной селитры.** **Набиев М. Н., Крылова Н. И.**, Докл. АН УзССР, 1954, № 11, 19—22 (резюме узб.)

С помощью дилатометрического анализа изучалось модификационное превращение NH_4NO_3 под влиянием следующих добавок (в вес.%): 1) 1,68 Ca $(NO_3)_2$ + 0,5 Mg $(NO_3)_2$ + 0,2Ca$(H_2PO_4)_2$ 2) 1,62 $CaHPO_4$ + 2,1 $Ca_3(PO_4)_2$+3,22 (SiO_2 + остаток); 3) 1-я добавка + +1/2 2-й добавки; 4) 1,73 Ca$(NO_3)_2$; 5) 0,78 Mg $(NO_3)_2$; 6) 2,0 Ca $(H_2PO_4)_2$. Установлено, что указанные добавки смещают т-ру модификационного превращения NH_4NO_3 в сторону увеличения, причем водонерастворимые добавки влияют слабее водорастворимых. Процесс торможения модификационного превращения выражается резче для 1-й добавки. А. И.

4413 П. **Получение первичных, вторичных и смешанных фосфатов натрия, калия и аммония.** **Мохаджир, Датар, Захир** (Production of (primary, secondary, tertiary and mixed) sodium, potassium and ammonium phosphates. Mohajir A. Miss, Datar D. S., Zaheer S. H.) Инд. пат. 49178, 15.02.54

Фосфат из минерала, кости или какого-либо другого, содержащего $Ca_3(PO_4)_2$, материала приводят во взаимодействие с соответствующим кислым сульфатом, и получающийся первичный или вторичный фосфат затем обрабатывают необходимым кол-вом гидроокиси. Н. А.

4414 П. **Способ стабилизации удобрения.** **Уолш, Хос, Фаулгер** (Method of soil stabilization. Walsh Conrad Lawrence, Hawes William Bernard, Foulger Frank) [A. S. P. Chemical Co. Ltd]. Пат. США 2661297, 1.12.53

С целью повышения механич. прочности исходный материал (удобрение, порода или почва) измельчают до размера 100 меш, увлажняют до консистенции, при которой он обладает наибольшей сопротивляемостью к механич. сжатию и смешивают с 3—5% несодержащей крахмала молотой (до размера 50 меш) растительной шелухи и тонкораздробленным в-вом, содержащим $Me_2(SO_4)_3$. Кол-во $Me_2(SO_4)_3$ составляет 0,75% от веса исходного материала. Полученную массу сжимают до уменьшения ее объема на 10%. При этом $Me_2(SO_4)_3$ образует нерастворимые комплексные соединения с протеинами и пектиновыми в-вами растительной шелухи. Н. С.

ПЕСТИЦИДЫ

4415. **Испытание фторацетата бария в широком полевом опыте приманочной борьбы с малым сусликом.** **Фенюк Б. К., Мамонтов И. М., Попов А. В., Кондрашкин Г. А., Демяшев М. П., Камнев П. И., Найден П. Е., Рыжкова М. Н., Черноног Н. Ф., Шейкина М. В.**, Грызуны и борьба с ними. Вып. 4, Саратов, 1955, 157—172

Приманки из овса, пшеницы и кукурузы, содержащие 0,3—1% фторацетата Ba или 20% фосфида Zn, эффективны в борьбе с малым сусликом. Предпочтительнее применять кукурузу, так как в этом случае не происходит массовой гибели зерноядерных птиц. Необходима дальнейшая разработка метода в отношении повышения привлекательности приманок с фторацетатом Ba для сусликов и подбора приманочных продуктов, которые не привлекают других животных. Ю. Ф.

4416. **Исследования пригодности варфарина для дератизации.** **Пшиборовский** (Badania nad przydathością warfarinu dla celów deratyzacyjnych. Przyborowski Tadeusz), Przegl. epidemiol., 1955, 9, № 2, 133—140 (польск.; резюме русс., англ.)

Лабораторные и полевые испытания варфарина показали, что в приманках он не отпугивает крыс и наиболее эффективен из всех применяемых в виде отравленных приманок средств против грызунов. Л. В.

4417. **Химия растительных инсектицидов. Д о м н и к э** (Chimia insecticidelor vegetale. D o m n i c a C h.), Rev. chim., 1955, 6, № 6, 282—286 (рум.; резюме русс.)

Обзор растительных инсектицидов, которые могут явиться заменителями синтетич. инсектицидов, к которым отмечено привыкание насекомых. Некоторые растительные инсектициды нетоксичны для человека и не ожигают растений даже при применении в значительных конц-иях. Библ. 32 назв. К. Ш.-Ш.

4418. **Улучшенные остатки инсектицидов для борьбы с насекомыми вне помещений. С а л л и в а н, Х о р н с т е й н, Й е о м а н с, Ц з а о Ц з и н - с и** (Improved deposits for controlling insects outdoors. S u l l i v a n W. N., H o r n s t e i n I r w i n, Y e o m a n s A. H., T s a o C h i n g - H s i), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 153—155 (англ.)

Изучена остаточная активность ДДТ, линдана (I) и альдрина (II) одних и в комбинации с хлорированным терфенилом (III) (арохлор 5460). Р-рами инсектицидов и их смесей с III в метилэтилкетоне (IV) обрабатывались ветки сосны (в природных условиях), которые периодически испытывались в лаборатории путем посадки комнатных мух *Musca domestika* L., III значительно увеличивает продолжительность действия I и II (100%-ная смертность мух до 102 дней после обработки веток), но не ДДТ. Остатки ДДТ из р-ра в IV действуют более продолжительное время, чем из р-ров в топливном масле. Проблема обработки инсектицидами растворенными в сильно летучих р-рителях была разрешена благодаря применению очень конц. р-ров инсектицидов и III (по 0,454 *кг* на 3,78 *л* р-рителя). В результате испарения небольшого кол-ва р-рителя образовывались «полутвердые» сферич. частицы размером около 100 μ, которые хорошо диспергировались и надежно прилипали, не проникая внутрь обработанной поверхности. Ю. Ф.

4419. **Производство хлорпикрина — важного продукта для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. М и н ц е р, Д о б р е с к у** (Fabricarea unui important produs pentru combaterea dăunătorilor agricoli: cloropicrina. M i n ţ e r I., D o b r e s c u C.), Rev. chim., 1955, 6, № 5, 238—240 (рум.; резюме русс.)

Описан метод произ-ва и применения в Румынии хлорпикрина (I). Разработан и опробован на опытной установке метод получения I из пикриновой к-ты. К. Ш.-Ш

4420. **К вопросу о производстве дустов ДДТ и ГХЦГ на местных наполнителях. Н о с к о в И. Г., В я л ь ц е в а Т. В.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 3, 31—35 (резюме узб.)

В лабор. опытах установлена возможность получения эффективных дустов ДДТ и ГХЦГ с частичной заменой (20—40%) талька глиной кувасайских месторождений. Л. В.

4421. **Дуст ДДТ с местными наполнителями. Н у р м у х а м е д о в Ф. Н.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 3, 37—40 (резюме узб.)

В качестве наполнителей для дуста ДДТ изучены кувасайские глины, отальккованная порода Шаматалказы, бентонит агланлинский и агалматалит (пирофилит) акташский. Все изученные породы можно использовать в качестве наполнителей для изготовления дустов ДДТ. Исследована термич. устойчивость 30%-ных дустов ДДТ. Установлено, что наличие определенного кол-ва железа (0,92—3,88% Fe_2O_3) вызывает разложение ДДТ в дусте при 110—115° (на 32—54%) и под влиянием солнечного освещения. Наилучшую термич. устойчивость показали дусты ДДТ на пирофилите (0,28% Fe_2O_3) и отальккованной породе № 8, включающей в свой состав карбонат кальция. Смертность тли, обработанной 30%-ными дустами на указанных наполнителях, через 72 часа составляет 99—100% по сравнению с заводским 5,5%-ным дустом ДДТ. Л. В.

4422. **Физиологический синергизм ДДТ и арсенита кальция при действии на насекомых. Б е р и м Н. Г.**, Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1955, № 9, 118—122

Установлен синергизм ДДТ и арсенита кальция (I) при действии на гусениц кольчатого шелкопряда и наличие прямой зависимости величины синергич. эффекта (СЭ) от содержания в смеси I. Достаточно высокий СЭ может быть получен при содержании в смеси миним. 2,5% I. 100%-ная смертность насекомых может быть получена и при действии одного ДДТ, но скорость действия смеси почти в два раза больше. Л. В.

4423. **Опыты по применению эмульсии ГЦХГ в борьбе с вредителями, повреждающими древесину сосны в штабелях. Б е к к е р** (Tests with BHC emulsion sprays to keep boring insects out of pine logs in Massachusetts. B e c k e r W. B.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 163—167 (англ.)

Однократная обработка отдельных стволов неошкуренной сосны 0,2%-ной эмульсией γ-ГХЦГ почти полностью ликвидирует возможность поражения древесины вредителями, при конц-ии 0,4% поражение предотвращается полностью (расход 7,5 *л* на штабель объемом 1,8 $м^3$). 0,4%-ная эмульсия не повреждает живых сосен и листопадных деревьев; не было повреждений и на некоторых вечнозеленых при опрыскивании в период вегетации. Однако широколистные при опрыскивании по листьям 0,1, 0,2 и 0,4%-ными эмульсиями повреждались. Ю. Ф.

4424. **Новый инсектицид «малатион». Б о д е н ш т е й н, Б а с т г е н, К а у т, М а д е л ь** (Malathion, ein neues Insektizid. B o d e n s t e i n G., B a s t g e n G., K a u t h H., M a d e l W.), Anz. Schädlingskunde, 1955, 28, № 6, 84—90 (нем).

Малатион (I) — технич. продукт с 85—95%-ным содержанием S-1,2-дикарбэтоксиэтил-0,0-диметилдитиофосфата представляет собой жидкость темно или светлокоричневого цвета, уд. в. 1,23 при 25°, т. пл. 2,9°, давление пара при 30° 0,00004 *мм* рт. ст., растворимость в воде 145 *мг/л*. Выдерживает длительное хранение в таре из стекла и нержавеющей стали и таре, футерованной полиэтиленом или искусств. смолой; в таре из железа, черной жести, олова, свинца и меди быстро разлагается. I разлагается в кислой и щел. средах; р-ры I гидролизуются при pH > 12. I выпускается в виде 25 и 50%-ных концентратов эмульсий, 25,30 и 50%-ных порошков для суспензий и 4—10%-ных дустов. Токсичность I для теплокровных колеблется в широких пределах (500—2866 *мг/кг*). I применяют для защиты растений от сосущих насекомых (тлей, трипсов, цикад, белой мухи), паутинного клещика, гусениц пилильщика и бабочек, а также против устойчивых мух. В виде эмульсий I применяют в конц-иях 0,1—0,2% по действующему началу, расход эмульсии 600—1000 *л/га*. Продолжительность действия 7—10 дней. I не обладает фитоцидным действием. А. Г.

4425. **Овицидное действие малатиона на яйца виноградной цикадки. Б а р н с, А ш** (Ovicidal action of malathion on grape leafhopper eggs. B a r n e s M. M., A s h C. R.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 220—221 (англ.)

В лабор. условиях в результате опыливания листьев винограда с яйцекладками цикадки *Erythroneura variabilis* Beamer 4%-ным дустом малатиона ≤0.5% яиц остались жизнеспособными и дали личинки. На необработанных листьях выход личинок превышал 80%. Ю. Ф.

4426. Содержание шрадана в горохе полевой культуры и борьба с тлями. Дейвич, Апл (Schradan content in field grown peas in relation to pea aphid control Davich T. B., Apple J. W.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 180—181 (англ.)

При опрыскивании гороха шраданом (I) в дозах 4,48 и 8,96 *кг/га* получена чрезвычайно высокая начальная гибель тли. Через 2 дня хим. анализом в растениях найдено 109,2 и 266,8 *мг/кг* I соответственно. Через 14 дней кол-во тли начало возрастать, хотя по дозе 8,96 *кг/га* в растениях найдено 19,8 *мг/кг* I. Лущеный горох, убранный на 21 день после обработки, содержал 3,2 и 6,5 *мг/кг* I соответственно. При обработке гороха I в дозе 1,12 *кг/га* в лущеном горохе остатков не обнаружено, хотя эта доза давала 90%-ную смертность тли через 9 дней после обработки, когда хим. анализ показал содержание I 31,5 *мг/кг*. При дозе 0,28 *кг/га* через 2 дня в горохе обнаружено 19,9 *мг/кг* I, а смертность тли была неудовлетворительной. Ю. Ф.

4427. Влияние опрыскиваний маслом и паратионом на содержание растворимых веществ в апельсинах. Кресман (Effect of oil and parathion sprays on soluble solids of oranges. Cressman A. W.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 216—217(англ.)

В результате опрыскивания апельсинных деревьев 1—1,8%-ными эмульсиями «среднего» масла происходит снижение содержания растворимых в-в в плодах на 0,6% по сравнению с контролем. Опрыскивание спец. легким маслом не сказывается на содержании растворимых в-в. Добавление к маслу паратиона также не оказывает влияния на содержание растворимых в-в. Ю. Ф.

4428. Борьба с гороховой тлей с помощью деметона с учетом степени созревания гороха. Апл, Мартин (Pea aphid control with demeton in relation to pea plant maturity. Apple J. W., Martin Ronald), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 193—195 (англ.)

Проведена обработка гороха деметоном (I) с учетом фаз развития растений. Не более чем за 8 дней до уборки горох обрабатывался I в дозе 70 *г/га*. Горох за 18 дней до уборки или перед самым цветением обрабатывался I в дозе 140 *г/га* и в результате обеспечивалась защита от тлей в течение 10 дней. Дозами 280 и 560 *г/га* обрабатывался горох в стадии 10 и 3 узлов соответственно, благодаря чему получен очень хороший эффект, исчезнувший, однако, через 18 дней. После чего возобновление заселения растений тлей происходило незначительно и медленнее, чем при такой же дозе паратиона. Через три часа после обработки дозами 70, 140 и 280 *г/га* на растениях обнаружено соответственно 4,3, 11,5 и 21,5 *мг/кг* I. Вследствие малых размеров растений, обработанных дозой 560 *г/га*, анализ остатков сразу после обработки не проводился, однако через 8 дней обнаружено 14 *мг/кг* I. Анализ растений через 5—7 дней после обработки показал, что сохраняется только половина первоначального кол-ва остатков I. Убранный горох после консервирования и замораживания содержал в среднем менее 0,3 *мг/кг* I. Ю. Ф.

4429. Обработка почвы в борьбе с долгоносиками рода *Brachyrhinus* на землянике. Эйд (Soil treatments for brachyrhinus control in strawberries. Eide Paul M.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 207—208 (англ.)

Внесение в почву альдрина (I), дильдрина (II) и хлордана в дозах 5,56, 8,4 и 16,8 *кг/га* соответственно эффективно защищает землянику от *B. ovatus* в течение длительного времени. В борьбе с *B. sulcatus* хороший эффект получается только при дозе I или II 8,4 *кг/га*. Токсафен, ДДТ, ГХЦГ и метоксихлор в испытанных дозах (5,56—11,2; 11,2—22,4; 1,12—7,84 и 11,2—16,8 *кг/га* соответственно) не эффективны. Ю. Ф.

4430. Предварительные опыты по борьбе с хлопковой совкой на кукурузе. Хокинс (Preliminary experiments in corn earworm control. Hawkins John H.), J. Econ. Entomol., 1955, 49, № 2, 199—201 (англ.)

Эмульсии ДДТ и эмульсии ДДТ с добавлением минер. масла одинаково эффективны в борьбе с хлопковой совкой. *Heliothis armigera* Hbr на кукурузе. Смесь пиретринов с пиперонилбутоксидом несколько менее эффективна, но может применяться в ограниченном масштабе в случаях, когда нежелательно наличие остатков ДДТ. По предварительным данным опрыскивание кукурузы в конце июля или в начале августа против стеблевого мотылька способствует повышению численности хлопковой совки. Ю. Ф.

4431. Борьба с клеверным корневым долгоносиком на люцерне и замечания о биологии вредителя. Андерхилл, Тернер, Гендерсон (Control of the clover root curculio on alfalfa with notes on life history and habits. Underhill G. W., Turner E. C., Jr, Henderson R. G.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 184—187 (англ.)

Предпосевное внесение в почву или осенние обработки почвы альдрином, дильдрином и хлорданом в дозах 1,12—4,48; 1,12—4,48 и 5,56—11,2 *кг/га* соответственно дают хороший эффект в борьбе с долгоносиком *Sitona hispidula* (F.) на люцерне. При обработке почвы весной эти же инсектициды дают слабый, а гептахлор (4,48—8,96 *кг/га*) хороший эффект. Осенью наблюдается активность и миграция долгоносика, с чем и связана высокая активность препаратов в этот период обработки. Имеются также указания на то, что в ранневесенний период обработка будет более эффективна, чем в поздний. Ю. Ф.

4432. Токсичность хлорированных инсектицидов для человека. Мак-Ги (Chlorinated insecticides: Toxicity for man. McGee Lemuel C.), Industr. Med. and Surg. 1955, 24, № 3, 101—109 (англ.)

Хлорированные инсектициды обладают схожим конвульсивным действием на теплокровных животных. Их токсичность для большинства млекопитающих сравнительно низка. Ранним симптомом острого отравления ДДТ является парэстезия губ, языка и лица, позже головокружение и слабость, склонность к оцепенению, звон в ушах и гиперэстезия конечностей. Тошнота и рвота не во всех случаях. Затем следуют судороги, продолжающиеся несколько минут, период ослабления с затрудненным дыханием и снова судороги. Циклы повторяются до смерти или выздоровления. На коже ДДТ вызывает дерматиты. Токсич. действие ДДТ может усиливаться р-рителями, другими инсектицидами и болезнями. Обсуждается механизм токсич действия ДДТ и дан обзор случаев острого и хронич. отравления людей. Из изомеров ГХЦГ наиболее токсичен для теплокровных γ-изомер. Приведен обзор случаев отравления ГХЦГ, хлорданом, альдрином, дильдрином и токсафеном. Обсуждается возможность отравления хлорированными инсектицидами рабочих. К. Б.

4433. Химические наименования действующих начал фунгицидных препаратов. Мак-Каллан, Миллер, Мейгилл (Chemical names for active ingredients of fungicides. McCallan S. E. A., Miller Lawrence P., Magill Mary A.), Phytopathology, 1955, 45, № 6, 295—302 (англ.)

4434. Аэрозольный метод применения фунгицидов в борьбе с мильдью. Баранецкий А. В., Петрухина М. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 4, 39—41

Проверялась возможность применения аэрозольного аппарата АГ-Л6 для борьбы с мильдью. Этим аппаратом в течение 8 мин. можно обработать 1 *га* виноградника. Аппарат установлен на автомашине, для его об-

служивания необходимы механик и шофер. Испытаны нафтенат меди в соляровом масле и препарат № 78 ВИЗР. Установлено, что эти препараты, использованные в виде аэрозоля, по своей токсичности не уступают бордосской жидкости, нанесенной обычным способом. Л. В.

4435. **Испытания фунгистатической активности новых производных жирных кислот и салициланилида.** Матта, Нуниш (Ensaios de actividade fungostática com novos derivados de ácidos gordos e de salicilanilida. Matta Gerardo, Nunes Luisa M.), Anais azevedos, 1953, 5; № 1, 9—27 (итал.; резюме англ.)

Против *Trichophyton gypseum* in vitro испытаны соли металлов и органич. оснований с жирными к-тами. Соединения в спирт. р-ре помещались в постепенно уменьшающихся конц-иях в пробирки с питательной средой. Добавлялась семидневная культура грибка и производилась выдержка при 25° в течение 2 недель. Галогенпроизводные салициланилида и 8-оксихинолилундециленат более активны, чем салициланилид и ундециленовая к-та. Cu-салициланилид менее активен. З. Н.

4436. **Влияние фунгицидов на конидии и вегетативный рост грибков.** Занова (Jakost vliv fungicidních látek na konidie a na vegetativní rust plísní. Zánová Valerie), Průmysl potravin, 1955, 6, № 3, 154—155 (чеш.; резюме русс., нем., англ.)

Изучено влияние на грибки в стадии конидий и в вегетационной стадии соединений меди, хлористого кадмия, нафталин-2-сульфокислоты, β-нафтохинона, хлористого цинка, сульфосалициловой к-ты, 8-оксихинолина, фтористого натрия, фенола и салициловой к-ты. К. Б.

4437. **Адсорбция активного хлора и четвертичных аммониевых оснований из дезинфекционных растворов хлопчатобумажными и шерстяными изделиями.** Голдсмит, Латлиф, Фридл, Стюарт (Adsorption of available chlorine and quaternary by cotton and wool fabrics from disinfecting solutions. Goldsmith M. T., Latlief M. A., Friedl J. L., Stuart L. S.), Appl. Microbiol., 1954, 2, № 6, 360—364 (англ.)

Определены конц-ии активного хлора (I) гипохлорита Na и (C_8 — C_{18})-алкилдиметилбензиламмонийхлорида (II), дезинфицирующие 3 *г* хлопчатобумажных (ХИ) или шерстяных (ШИ) изделий, зараженных *Escherichia coli* и *Micrococcus pyogenes* var. aureus 209, в 100 *мл* р-ра гербицида при различных т-рах и различной экспозиции. Для дезинфекции ХИ необходимо 8—20 *мг/л* I и от 200—2 000 *мг/л* II, для дезинфекции ШИ 41—800 *мг/л* I и 100—600 *мг/л* II. Избыток I разрушает ШИ. При небольших конц-иях I на ХИ адсорбируется 70—90% его, при обработке ШИ высокими конц-иями I 98% его улетучивается. При низких конц-иях II ХИ адсорбируют до 75% II, при высоких конц-иях адсорбция мала. ШИ адсорбирует от 25—75% II при конц-иях 10—100 *мг/л*. Дезинфекция ХИ и ШИ, зараженных *M. pyogenes* требует большей конц-ии гербицида, чем зараженных *E. coli* С. И.

4438. **Заметки для химиков, работающих для сельского хозяйства.** Стокман (Topical notes for the agricultural chemist. Stockman), Chemist and Druggist, 1955, 163, № 3930, 672—673 (англ.)

Кратко описывается механизм гербицидного действия производных 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфенокси-γ-масляных к-т. Установлено, что они безвредны для люцерны, клевера и огородных культур, активны против курчавого щавеля и дикой горчицы. Для уничтожения однолетних сорняков целесообразно применять масляные р-ры пентахлорфенола. Сообщается также об активных родентицидах — варфарине и дикумароле в сравнении с фосфидом цинка, сульфатом таллия и др. М. Г.

4439. **О стимулирующем влиянии ДДТ на развитие и урожайность растений.** Белосельская З. Г., Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1955, № 9, 123—134

Установлено, что при опыливании 5%-ным дустом ДДТ помимо инсектицидного проявляется и стимулирующее действие его на развитие и урожайность растений. Однократное опыливание (15 *кг/га*) красного одноукосного клевера в период стеблевания в начале формирования цветоносных почек вызывает дружное цветение и ускоряет созревание семян на 10—12 дней, что обеспечивает уборку семян без потерь и повышает урожай семян клевера до 120%. Двукратное опыливание земляники (первое в период выдвижения цветоносных кистей и второе в период обособления бутонов (25 *кг/га* при каждой обработке) вызывает дружное цветение и ускоряет созревание ягод на 5—15 дней и повышает урожай до 158% и сахаристость до 8,21%. Посыпка почвы вокруг клубней, а также опыливание цикламенов 5%-ным дустом ДДТ в период выдвижения бутонов (1—2 *г* дуста на одно растение) ускоряет и вызывает более дружное цветение цикламенов, повышая выход кондиционной продукции и декоративные качества этой культуры. Л. В.

4440. **Строение и физиологическая активность алкил- и арилфеноксиуксусных кислот и их производных.** Мельников Н. Н., Турецкая Р. Х., Баскаков Ю. А., Физиол. растений, 1955, 2, № 3, 267—270

Изучено стимулирование корнеобразования у черенков фасоли с помощью различных производных алкил- и арилфеноксиуксусных к-т. Синтезировано 72 соединения. Установлены следующие закономерности зависимости физиологич. активности органич. соединений от их строения. 1. При введении в молекулу феноксиуксусной к-ты фенила активность соединения несколько повышается. 2. Галоидирование фенилфеноксиуксусных к-т вызывает небольшое повышение активности соединения. Введение второго галоида понижает активность. Тригалоид активнее дигалоидпроизводных. 3. 2-фенил-4-галоидфеноксиуксусные к-ты более активны, чем изомерные им 4-фенил-2-галоидфеноксиуксусные к-ты. 4. 2-фенил-6-галоидфеноксиуксусные к-ты менее активны, чем 4-галоидкислоты. 5. Амиды менее активны, чем к-ты. 6. Галоидзамещенные нафтоксиалкилкарбоновые к-ты менее активны, чем не содержащие галоидов. 7. Алкилфеноксиуксусные к-ты, содержащие углеводородный радикал в положении 4 и их галоид-производные менее активны, чем соединения, содержащие алкил в положении 2. 8. Ацетилфеноксиуксусные к-ты мало активны. Л. В.

4441. **Предварительное изучение сравнительной гербицидной активности 2-метил-4-хлор- и 2-метил-6-хлорфеноксиуксусных кислот, примененных в чистом виде или в смесях.** Пуаньан, Ришар (Premières recherches sur l'activité phytocide comparée des acides 2-méthyl-4-chloro et 2-méthyl-6-chloro phénoxyacétiques utilisés seuls et en mélanges. Poignant Pierre, Richard Raymond), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 23, 1660—1662 (франц.)

Испытания, проведенные в оранжерее и в поле на белой горчице, показали, что 2-метил-6-хлорфеноксиуксусная к-та (I) способна деформировать листья горчицы, однако в 10 раз слабее чем 2М-4Х. Гербицидным действием I не обладает даже в дозах 10 *кг/га*. Смеси I и 2М-4Х в отношениях 95 : 5 и 90 : 10 более активны, чем чистая 2М-4Х в дозе, равной общему ее кол-ву в смеси. Смесь, содержащая 30% I, также более активна, чем чистая 2М-4Х. 50%-ная смесь менее активна. К. Б.

4442 П. Родентицидный состав (Rodenticide composition) [Wiskonsin Alumini Research Foundation]. Австрал. пат. 160357, 13.01.55

Родентицидный состав, применяемый в виде водн. приманок, содержит щел. соль 3-(α-ацетонилбензил)-4-оксикумарина, нанесенную на поверхность частиц наполнителя. Последний несъедобен, безвкусен, не имеет запаха, нерастворим в воде и биологически и химически устойч в Ю. Б.

4443 П. Аллетриновые инсектициды. Нисимура (Allethrin insecticides. Nishimura Wataru, et al) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2100, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 3464 (англ.)]

Для увеличения инсектицидной активности аллетрина к нему прибавляют $C_3H_7CH(OH)C \equiv CH$, (т. кип. 64°/30 *мм*); $C_2H_5C(CH_3)(OH)C \equiv CH$, (т. кип. 119—121°); $C_3H_7C(CH_3)(OH)C \equiv CH$, (т. кип. 136—138°); $C_4H_9C(CH_3)(OH)C = CH$, (т. кип. 156—158°); $C_5H_{11}C(CH_3)(OH)C = CH$, (т. кип. 68—90°/28 *мм*; $C_6H_{11}C(CH_3)(OH)C \equiv CH$, (т. кип. 75—78°/11 *мм*); $(C_6H_5)_2C(OH)C \equiv CH$, (т. пл. 45—48°); $C_6H_5CH = CHC(CH_3)(OH)C = CH$, (т. пл. 50—51°) или $CH_3(CH_2)_3C(OH)C \equiv CH$, (т. пл. 21,5—23°) К. Ш. Ш.

4444 П. Инсектициды. Пфафф, Эрленбах, Финкенбринк (Insektenbekämpfungsmittel. Pfaff Kaspar, Erlenbach Michael, Finkenbrink Walter) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius Brüning] Пат. ГФР 885326, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 8, 1813 (нем.)]

Инсектициды содержат α, α-диарил-β, β, β-тригалоидэтаны, в которых оба арильных остатка отличаются друг от друга (α-фенил-α-толуил; α-фенил-α-*p*-хлорфенил-β, β, β-трихлорэтана и др.). Составы применяются вместе с другими инсектицидами или фунгицидами, а также с добавками смачивающих или распыляющих в-в. И. М.

4445 П. Инсектицидное и фунгицидное средство защиты растений и способ его приготовления. Шотте, Шёлькопф, Эберт, Гёрниц, Харнак (Insecticides und fungicides Pflanzenschutzmittel und Verfahren zu seiner Herstellung. Schotte Herbert, Schöllkopf Karl, Ebert Robert, Görnitz Karl, Harnack Willy) [Schering A.-G.]. Пат. ГФР 895672, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6573 (нем.)]

Чтобы избежать образования, наряду с активными растворимыми в уксусной к-те (I) в-ами, неактивных нерастворимых в I продуктов, получающихся при прямом нитровании N-фенил-1-нафтиламина (II), его замещенных, гомологов и других производных нитропроизводное II получают не прямо, а через нитрозоамин. И. М.

4446 П. Инсектицид, содержащий амилимид 3,6-эндометилен-4-циклогексендикарбоновой-1.2 кислоты. Боскуэт (Insecticide containing an amylimide of 3,6-endomethylene-4-cyclohexene-1,4-dicarboxylic acid Bousquet Euclid W.), [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 500692, 16.03.54

Состав для опрыскивания против мух содержит р-р *н*-амилимида 3,6-эндометилен-4-циклогексендикарбоновой-1,2- к-ты (I) и пиретрума (II) в углеводородном р-рителе. Наименьшее кол-во I равно 10(100X—P) *мг* на 100 *мл*, где P — (*мг* II на 100 *мл*) ⩾ 5, а X — (об. отношение жидкости для опрыскивания к концентрату) миним. равно 1/1. В другом составе кол-во I равно по крайней мере 10(100—P) *мг* на 100 *мл*, где P колеблется от 5 до 100. К. Б.

4447 П. Способ приготовления жидкого инсектицида на основе хлорированных фенолов (Procédé de préparation de liquides insecticides à base de phénole chlores) [Union Chimique Belge, Soc. An.]. Франц. пат. 1024090, 27.03.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2285 (нем.)]

Пентахлорфенол растворяют в тетрагидрофурфуриловом спирте и нагревают, чтобы активировать в-во. Полученный р-р смешивается с водой, не воспламеняется и не кристаллизуется при —10°. Препарат может применяться с разбавителями (органич. р-рители, льняное или соевое масла, углеводороды сухой перегонки каменного угля), бутилфталатом, целлюлозными лаками и искусств. смолами. А. Г.

4448 П. Фунгицидные и фунгистатические средства. Расс, Гофман, Шуэйцер, Далби (Fungicidal and Fungistatic Agents. Russ Walter R., Hoffman Charles, Schweitzer Thomas R., Dalby Gaston) [Warg Baking Co.]. Канад. пат. 491210, 10.03.53

Для подавления роста патогенных микроорганизмов на живых тканях предложен состав, содержащий смесь каприловой к-ты и ее соли (в сумме >1%) в среде разбавителя, pH состава 4,5—10,5. Разбавителем может быть водн. р-р полиэтиленгликоля с мол. весом ⩾1500 или тонкоизмельченное твердое в-во, инертное к действующему началу. Состав может содержать соединение цинка. К. Ш.-Ш

4449 П. Гексахлорбензол (Hexachlorobenzene) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 161681, 17.03.55

Способ произ-ва гексахлорбензола заключается в обработке ГХЦГ избытком O_2 или газа, содержащего O_2, при повышенной т-ре. В реакционной зоне находится катализатор, способствующий окислению HCl (газ) до Cl_2. Образующийся гексахлорбензол удаляется из сферы р-ции. Л. В.

4450 П. Фунгицидные составы (Fungicidal compositions) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 161677, 17.03.55

Метод произ-ва фунгицидных составов, способных легко диспергироваться в воде, заключается в смешении небольших кол-в хлорида или сульфата щел. металлов или аммония или смеси таких солей с окисью меди не менее чем с 5% водорастворимого диспергатора. Полученную смесь очень тонко измельчают. К. Ш.-Ш.

4451 П. Дезинфекционное средство. Кеттенбах Desinfektionsmittel. Kettenbach August) Пат. ГФР 891136, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36,8172 (нем.)]

Добавлением бензоата Na или бензоата другого щел. металла (в любом кол-ве) к четвертичному аммониевому соединению, известному как дезинфицирующее средство, достигается повышение дезинфекционного и понижение корродирующего действия. Смеси применяют в виде порошков, паст или р-ров. Л. Ф.

4452 П. Дезинфекционные средства. Кулон (Nouveau produit d'assainissement. Coulon Maurice Albert). Франц. пат. 1066994, 11.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2260 (нем.)]

Р-ры инсектицидного, фунгицидного, бактерицидного или дезинфицирующего в-ва (γ-ГХЦГ, ДДТ) или смеси подобных в-в в неполярном хлорорганич. р-рителе с добавкой неионного эмульгатора-этиленоксипроизводного применяют для обработки декоративных покрытий. И. М.

4453 П. Сухой протравитель для семян (Mélanges fongicides perfectionnés pour la désinfection des graines destinées à l'ensemencement) [Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly]. Франц. пат. 1036416, 8.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2759 (нем.)]

Для сухого протравливания семян применяется смесь, содержащая в качестве действующего начала 2-нафтол (I) и 1-хлор-2-нафтол (II) с наполнителями, а также с добавками других фунгицидных в-в. Пример: 7,5% I;

7,5% II; 5% канифоли или гуммиарабика; 5% минер. масла; 75% талька. На 1 *т* протравливаемых семян берется 1—2 *кг* смеси. И. М.

4454 П. Метод борьбы с болезнями семян. Хилл (Verfahren zur Bekämpfung von Saatkrankheiten. Hill William H.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. ГФР 895673, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3786 (нем.)]

Семена обрабатывают ртутноорганич. пертиоцианатами общей ф-лы RHg — S — C=N—S—C (SHgR) =N, где RHg — ртутноорганич. радикал. Даны примеры: этилмеркурпертиоцианат, изопропилмеркурпертиоцианат. В-ва могут применяться на глине и в виде суспензий со смачивателями или эмульгаторами. И. М.

4455 П. Способ защиты растений от морозов с помощью туманов. Ашенбреннер, Роте (Verfahren zur Frostschutzvernebelung pflanzlicher Kulturen. Aschenbrenner Josef, Rothe Adolf) [Anorgana]. Пат. ГФР 883160, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4016 (нем.)]

Биологически безвредные гигроскопич. испаряющиеся высококипящие многоатомные спирты или их сложные и простые эфиры дают туманы в струе сгорающего газа. Можно брать гликоли, полигликоли, их простые и сложные эфиры или соответствующие соединения глицерина. При добавлении NH_3 к этим соединениям образуется $(NH_4)_2CO_3$ за счет CO_2 горящего газа. К смеси могут быть прибавлены вода и фунгициды, бактерициды или инсектициды в р-ре, эмульсиях или суспензиях. Образующаяся смесь переводится в мелко раздробленное состояние сильной струей газа и представляет собой слабо пахнущий почти нейтр. туман, безвредный для растений и легко смывающийся дождем или росой. И. М.

См. также: Родентициды: ИК-спектры 1912Бх; синтез 3874. Инсектициды: анализ 4246; синтез 3781; 3953, 3954; получение 4845—4848, 4885. Бактерициды и фунгициды: синтез 3777, 3800, 3912; получение 4683, 5084, 5085; антибакт. св-ва 1295Бх; 1296Бх; антисептики 5431, 5585, 5675; механизм действия 1850Бх; техника безопасности 5638. Регуляторы роста: анализ 1030Бх; получение 4867; действие 1414—1425Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

4456. 6-й национальный конгресс по вопросам электрохимии и электротермии. Гелиссен (Zesde Nationale Congresdag voor Electrowarmte en Electrochemie, gehouden bij de N. V. Willem Smit. and Co. Transformatorenfabriek te Nijmegen. Gelissen H. C. J. H.), Electro-techniek, 1954, **32**, № 8, 143—145 (голл.)

Конгресс состоялся 26.II.1954 г. в Неймегене, Голландия. М. М.

4457. Топливные элементы. I. Принцип действия. Первые элементы. Высокотемпературные элементы. Адамс (Fuel cells. I. Principles, early fuel cells, high temperature cells. Adams A. M.), Chem. and. Process Engng, 1954, **35**, № 7, 199—203 (англ.)

Обзор. Описаны топливные элементы с расплавленным и твердым электролитом. Библ. 30 назв. Р. Б.

4458. Получение электрической энергии в топливных элементах. Кетелар (Rechtstreekse electriciteitsopwekking door middel van brandstofelementen. Ketelaar J. A. A.), Ingenieur (Utrecht), 1954, **66**, № 34, E85—E91 (голл.; резюме англ.)

Автор считает, что оптимальная мощность кислородно-водородного элемента, где в качестве электролита служит 27%-ный р-р KOH, а в качестве электродов — пластины из пористого Ni, должна быть значительно меньше максим. При создании топливных элементов, работающих на твердом топливе, основные трудности состоят в необходимости обеспечения постоянного контакта между топливным электродом и электролитом в связи с необходимостью непрерывного удаления золы. В описанном элементе в качестве электролита использовалась пористая масса (MgO), пропитанная на глубину в несколько *мм* различными солями, в том числе смесью карбонатов и фосфатов. Автор считает, что рабочая т-ра может быть снижена ниже 600° благодаря специально подобранным смесям, однако есть опасность, что при этом будет наблюдаться значительная поляризация. Автору удалось сконструировать элементы, которые могут работать на светильном газе, CO и водяном газе, давая мощность 2—5 *вт/дм*² при к. п. д. 50—60% без значительных отклонений от нормы в течение недели. А. Х.

4459. Последние достижения в области щелочных аккумуляторов. Хосоно, Мацуи (アルカリ蓄電池の最近の進歩. 細野富造, 松井正好,) 電氣化學. Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 3, 110—116 (япон.)

Обзор. Библ. 33 назв. М. М.

4460. Значение катода в процессе непрерывного получения кристаллического надсернокислого аммония. Василевский, Кобылчик (Znaczenie katody w procesie ciągłego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonowego. Wasilewski L., Kobylczyk A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 5, 247—251 (польск; резюме русс., англ.)

Исследовано действие разных материалов, применяемых в качестве катода, на электролиз $(NH_4)_2SO_4$ (I) без диафрагмы. Установлено, что материал катода может ускорять распад образовавшегося $(NH_4)_2S_2O_8$ (II) независимо от электровосстановительных процессов на катоде. Опыты проводились путем измерений кол-в II, остающихся спустя определенные промежутки времени в стакане с насыщ. р-ром II в NH_4HSO_4, в который помещалась плитка определенного размера из исследуемого материала (Pt блестящая, Pt-чернь, Pb, Al, Ni, Ag, сталь марок V4A и V2A, монель-металл). Наибольшее каталитич. влияние на распад II как в нейтр. (I 500 *г/л*, II 94,2 *г/л*), так и в кислых (I 500 *г/л*, H_2SO_4 (III) 600 *г/л*, II 65,0,1 *г/л*) р-рах оказывает Ag, наименьшее Pb. Влияние Pt в нейтр. р-рах, сильное сначала, уменьшается со временем. В кислых (I 125 *г/л*, III 600 *г/л*, II 156 *г/л*) р-рах наибольшим каталитич. действием обладают Ni, Pt-чернь и Ag, наименьшим Pb, блестящая Pt и Al. В случае предварительной активации катода, напр., водородом в течение 7 час. при D 0,34 *а/см*², наименьшее действие оказывают блестящая Pt, большее — Al, Pb и Ni. Ряд опытов, проведенных с целью определения оптимального соотношения поверхностей катода и анода ($s_k : s_a$), показал, что при расстоянии между электродами 5 *мм* $s_k : s_a$ должно равняться 4 : 1, при увеличении же расстояния между электродами оно должно соответственно увеличиваться. Меньшее соотношение $s_k : s_a$ усиливает электровосстановительные процессы на катоде, большее же увеличивает каталитич. действие катода. В. Л.

4461. Электроосаждение целлюлозы. Мантелл, Коццарелли (Electrodeposition of cellulose. Mantell C. L., Cozzarelli Frank), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 3, 110—112 (англ.)

Описан способ электроосаждения целлюлозы (II) на аноде из щел. цинкатного р-ра, содержащего 1% Ц. Состав р-рителя (в вес. %); ZnO 4,5, щелочь 10, мочевина 10; H_2O остальное. Ц осаждалась на Cu-, Pb- и бронзовом анодах. Напряжение на ванне 1,1—1,28 *в*; $D \sim 0{,}0113—0{,}11$ *а/дм*². При большей D на катоде

начинается осаждение Zn и Ц не сцепляется с поверхностью анода. Выход по току увеличивается с уменьшением D и составляет в среднем 1,99—3,3%. Средняя скорость осаждения 3,30—5,46 *г/а-мин*. Электролиз прекращается, когда весь анод покрыт Ц. Снятие Ц производится после промывки в CH_3OH и сушки. Слой Ц имеет толщину ~0,015 *см* и отличается хрупкостью. Введение различных добавок с целью увеличения пластичности получаемой Ц (шеллак, казеин, глицерин) не дало положительных результатов. З. С.

4462. **Электрохимическая полировка и травление урана. Андреотти** (Metodi di lucidatura elettrolitica ed attacco chimico dell' uranio. Andreotti Armando), Riv. ingegneria, 1954, 4, № 2, 138—140 (итал.)

Приводятся рецепты различных р-ров, рекомендуемых для электрополировки и травления урана. З. С.

4463. **Особенности катодного процесса в меднопирофосфатной ванне. Укше Е. А., Левин А. И.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 4, 388—393

Изучено влияние пирофосфатного электролита на выход по току (ВТ) и качество Cu-осадков. Показано, что ВТ возрастает с увеличением конц-ии Cu в электролите и повышением т-ры и уменьшается или не меняется при увеличении D. Увеличение конц-ии $Na_4P_2O_7$ может несколько увеличивать или уменьшать ВТ в зависимости от условий добавления его в ванну. Осадки Cu меняются от блестящих, розовых и мелкокристаллич. до коричневых и красно-губчатых в зависимости от D и конц-ии Cu и $Na_4P_2O_7$. Изучена катодная поляризация (КП) Cu в пирофосфатных электролитах и показано, что величина КП велика, причем предельный ток на кривых $E — i$ отсутствует. Отмечается образование видимых пленок на поверхности катодного осадка, толщина которых увеличивается с понижением скорости осаждения и уменьшением конц-ии р-ра. На основании измерения КП и ВТ высказывается мнение о механизме образования катодной пассивной пленки, состоящей, согласно автору, из $Cu_2P_2O_7$. По мнению автора, причина высокой поляризации Cu связана с прохождением ионов металла через пассивную катодную пленку и с большим отрицательным зарядом пирофосфатных комплексных анионов. З. С.

4464. **Блестящее никелирование. Шэнь Нин-и** (光彩性鍍鎳.沈寧一), 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 9, 407—408 (кит.)

Обзор электролитов для блестящего никелирования. Библ. 4 назв. М. Б.

4465. **Получение электролитических осадков железа из щелочных ванн. Фоли, Линфорд, Мейер** (Iron plating from an alkaline bath. Foley Edward F., Jr, Linford Henry B., Meyer Walter R.), Proc. Amer. Electroplaters Soc., 1953, 40, 41—47 (англ.)

4466. **Деполяризация при электроосаждении сплавов Co-Ni с высоким содержанием кобальта. Черниловская А. И., Цыганов Г. А.,** Докл. АН УзССР, № 3, 27—30 (резюме узб.)

Изучена зависимость катодного потенциала (КП) от т-ры при электроосаждении сплава Co-Ni с высоким содержанием Co (85 ат.%) из смешанного р-ра сульфатов Ni и Co. Показано, что при относительной кон-ции Co в р-ре, равной 1, и т-ре выше 40° КП имеет менее отрицательное значение, чем при осаждении чистого Co, и нарушается линейная зависимость КП от т-ры. Высказывается мнение, что явление деполяризации связано с частичной дегидратацией ионов Co в результате перераспределения гидратной воды в сторону Ni. Аналогичное явление наблюдалось при введении в р-р значительного кол-ва $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, что, по мнению автора, подтверждает высказанную точку зрения. З. С.

4467. **Оценка подготовки поверхности перед электроосаждением. 4-я международная конференция «Электроосаждение и обработка металла». Грехэм** (Valeur des préparations de surface avant dépot électrolytique. Quatrieme Conférence internationale «Electrodeposition and metal finishing. Graham A. Kenneth), Galvano, 1954, 23, № 214, 15 (франц.)

Описан способ оценки качества подготовки поверхности перед нанесением гальванич. покрытия с целью определения условий оптимальной технологии. Способ основан на измерении сцепляемости осадка с основой методом отрыва. З. С.

4468. **Испытание гальванических осадков на сцепляемость. Штриккелинг** (Prüfung galvanischer Niederschläge auf ihre Haftfestigkeit (Vorschlag für ein praktisches neues Verfahren). Strikkeling Th.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 2, 70—71 (нем.)

Покрытые образцы подвергаются катодной поляризации в 5%-ном р-ре NaOH и наблюдается образование пузырей. Покрытие имеет хорошую сцепляемость, если на образцах при указанной обработке продолжительное время (более 15 мин.) пузырей не появляется. Н. Б.

4469. **Об испытании равномерности цинковых покрытий на стальной проволоке по медносульфатному способу. Шикорр** (Über die Prüfung der Gleichmäßigkeit von Zinküberzügen auf Stahldrähten nach dem Kupfersulfatverfahren. Schikorr Gerhard), Draht, 1954, 52, № 6, 217—219 (нем.)

Описан способ определения равномерности покрытия стальной проволоки при погружении в р-р $CuSO_4$. Н. Б.

4470. **Вольт или ампер? Нозе** (Volt oder Ampère? Eine kritische Betrachtung über den Geltungsbereich der Formeln zur Schichtdickenberechnung. Nohse Walter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 3, 114—123 (нем.)

Приводится анализ ф-лы, выведенной на основе закона Фарадея, для расчета толщины покрытий, а также анализ входящих в нее величин, с указанием их точности, и на основании учета возможных отклонений и практич. данных выводятся поправочные коэф. уточняющие расчет. Н. Б.

4471. **Автомат для высококачественного блестящего никелирования и блестящего хромирования** (Vollautomat für die Hochglanzvernickelung und Glanzverchromung.) Aluminium (Düsseldorf), 1955, 31, № 5, 235—236 (нем.)

Описывается автомат из 21 ванны с полной автоматизацией всех процессов для блестящего никелирования и хромирования, отличающийся отсутствием цепного подъемно-транспортировочного механизма и приводящийся в действие от электрически управляемых масло-гидравлических цилиндров. Длина автомата 20,5 *м*, ширина 3,6 *м*, высота 3,2 *м*, вес ~85 000 *кг*. Производительность автомата 280 000 *см²/час* рабочей поверхности деталей при толщине высококачественного блестящего слоя Ni 0,02 *мм* и блестящего Cr 0,0005 *мм*. В. З.

4472. **Способ нагрева раствора для травления.**— (Heating of acid pickling liquor by submerged combustion. (Reproduced from report No 536/53 of the Industrial Gas Development Committee of the Gas Council Information supplied by the Eastern Gas Board.)—), Industr. Finish. (London), 1953, 6, № 66, 366, 368, 372 (англ.)

Нагрев сернокислого р-ра для травления проволоки осуществляется с помощью вертикально расположенной в ванне горелки, которая питается газо-воздушной смесью, подаваемой компрессором под давл. 0,28 *ат*. Камера сгорания горелки — труба из нержавеющей

стали (ТНС), снабженная огнестойким покрытием, в верхней части которой установлено газовое сопло и электроды для поджигания газо-воздушной смеси, а также окно для наблюдения. Вокруг ТНС утановлена стальная труба (СТ). Продукты сгорания газа пробулькивают в пространстве между стенками ТНС и СТ, захватывая при этом электролит, и попадают в разделительную камеру, откуда газы уходят в вентиляцию, а жидкость по Pb-трубам поступает в верхнюю часть ванны. С. О.

4473. Электролитическое получение молибдена из расплавленных солей. I. Изучение электролиза. Сендеров, Бреннер (The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts. I. Electrolytic studies. Senderoff Seymour, Brenner Abner), J. Electrochem Soc., 1954, **101**, № 1, 16—27 (англ.)

Изучалось электролитич. получение Mo из расплавленных солей, содержащих K_3MoCl_6 и хлориды щел. металлов в атмосфере инертного газа (Ar) при 600—900° и различных *D*. Для получения чистого (99,9%-ного) Mo рекомендуются два электролита, состава (в *г*): 1) KCl 50, NaCl 50, K_3MoCl_6 50 при 900° и 2) KCl 54,5, LiCl 45,5, K_3MoCl_6 33 при 600—900° *D* может применяться до 100 *а/дм*². Катодный выход по току получен до 100%. При Mo-анодах электролиз идет при напряжениях 0,045 и 1,5 *в* при D_k 3 и 100 *а/дм*² соответственно. Порошок Mo получают при высоких *D* из обоих электролитов; из 2-го электролита при 600° и $D=3$ *а/дм*² получен плотный слой Mo толщиной 0,5 *мм*. К. Г.

4474. Электролитическое получение молибдена из расплавленных солей. II. Получение низковалентных хлоридов молибдена. Сендеров, Бреннер (The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts. II. The preparation of reduced molybdenum halides. Senderoff Seymour, Brenner Abner), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 1, 28—30 (англ.)

Описан усовершенствованный метод получения K_3MoCl_6 и новый метод получения $(MoCl_2)_x$. Молибдат K растворяется в 12 н. HCl (к-та) и подвергается электролизу. Для получения K_3MoCl_6 через католит пропускается HCl (газ). Дихлорид молибдена $(MoCl_2)_x$ получается из $MoCl_4$. Сначала $MoCl_4$ восстанавливается металлич. Mo до $MoCl_3$, а из последнего нагреванием и термич. диссоциацией получают $(MoCl_2)_x$. К.Г.

4475. Электролитическое получение молибдена из расплавленных солей. III. Изучение электродных потенциалов. Сендеров, Бреннер (The electrolytic preparation of molybdenum fromfused salts. III. Studies of electrode potentials. Senderoff Seymour, Brenner Abner), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 1, 31—38 (англ.)

Измерение электродных потенциалов в расплавленных солях производилось относительно электрода сравнения Ag/AgCl при *D* до 100 *а/дм*², т-рах 600, 700, 800 и 900°, молибденовых катодах и анодах и в расплавленном электролите, содержащем 4,1 мол.% K_3MoCl_6 в эвтектич. смеси KCl — LiCl. Определены следующие величины равновесных потенциалов некоторых металлов в указанном электролите при 600° по отношению к Ag/AgCl-электроду: Zn 1,277 *в*, Fe 1,033 *в*. Cu 0,626 *в*, Mo 0,349 *в* и Ag 0,312 *в*. Изучение потенциалов и поляризуемости катода показало невозможность получить чистые осадки Mo из расплавов, содержащих соли кислородных к-т. Разряд кислородсодержащих соединений происходит при потенциалах на 0,3—0,4 *в* более благородных, чем восстановление до металла. В результате этого даже незначительное загрязнение электролита воздухом, влагой или кислородсодержащими соединениями приводит к большим загрязнениям осадка окислами даже при работе с высокими *D*. Катодная поляризация меньше при высоких т-рах и несколько больше при 600°. Это является доказательством того, что механизм катодного процесса при 600° отличается от механизма при высоких т-рах. Величины потенциалов Zn, Fe, Cu, Mo, Ag в расплавленной смеси солей LiCl — KCl эвтектич. состава показывают, что эти металлы склонны к образованию комплексов в этом р-рителе и в большинстве случаев образуют хлорметаллич. анионы. К. Г.

4476. Металлургия циркония. II. Развитие электролитического способа получения циркония из K_2ZrF_6. Стейнберг, Сайберт, Уэйнер (Extractive metallurgy of zirconium by the electrolysis of fused salts. II. Process development of the electrolytic production of zirconium from K_2ZrF_6. Steinberg M. A., Sibert M. E., Wainer E.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 12, 634—635 (англ.)

Дополнительно к основной статье (РЖХим, 1954, 46981) сообщается, что при электролизе не наблюдалось заметных потерь графита и заметных изменений в пористости графита. Имели место загрязнения электролита графитом в результате разрушения защитной графитовой втулки на катодном токоподводе. Для хранения Zr-порошка не требуется защитной атмосферы. К.Г.

4477. Электролитический метод получения подшипникового сплава. Маслянка-Орманова (Produkcja łozyskowego stopu z Ca metoda elektrolityczną. Maślanka-Ormanowa Z.), Prace inst. Min-wa hutn., 1954, **6**, № 6, 305—314 (польск.; резюме русс., англ., франц.)

Исследовалось получение электролизом подшипникового сплава состава (в вес.%): Ca 0,75—1,1, Na 0,65—0,95, Pb — остальное. Оптимальные составы электролитов (в вес.%): 1) NaCl 40, KCl 30, $CaCl_2$, 10; 2) NaCl 25, $CaCl_2$ 60, KCl 5, NaF 10. Учитывая значения потенциалов разложения $CaCl_2$, NaCl и KCl можно предположить, что для получения сплавов Pb-Na в составе электролита не должно быть $CaCl_2$, присутствие же KCl не будет влиять на результат процесса. Проведенные опыты позволили получить сплав Pb-Na из электролита состава (в вес.%): NaCl 62, KCl 13, NaF 25 при *D* 0,5 *а/см*² и т-ре 630—660°. Сплавы Pb-Na (спектрографич. анализ показал наличие лишь следов K) очень нестойкие и при содержании Na выше 2 вес.% бурно реагируют с влагой воздуха и разлагаются. Техноэкономич. показатели процесса: выход по току 50—60%, расход электроэнергии 14—15 *квт-ч* на 1 *кг* выделяемых электролитически Ca и Na. В. Л.

4478 К. Электрохимические процессы в химической промышленности (Учеб. для высшей школы). Регнер (Elektrochemické pochody v anorganickém průmyslu. Celost. vysoko školska učebnice. Regner Albert, Praha, SNTL, 1954, 2+362 s,. il,. 42 Kčs.) (чеш.)

4479 К. Кислотные аккумуляторы. Свойства и недостатки. Креушмар Перев. с нем. (Akumulatory kwasowe. (Własności uzytkowe i niedomagania. Kretzschmar Friedrich Edmund. Tłum. z. niem. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1954, 288 s., il., 15 zł) (польск.)

4480 К. Промышленный электролиз без выделения металла. Биллитер (Die technische Elektrolyse der Nichtmetalle. Billiter Jean. Wien, Springer, 1954, XII + 401 S., ill., 414 DM)(нем.)

4481 П. Сухая гальваническая батарея. Мак-Фарланд (Dry cell battery. MacFarland Allison M.) [General Dry Batteries, Inc.]. Пат. США 2677716, 4.05.54

Патентуется сухая марганцово-цинковая батарея галетной конструкции, отрицательные электроды у которой выполнены в виде плоских чашек; бортики последних утоплены в каркасе из электролитонепроницаемого изоляционного материала. В. Л.

4482 П. **Щелочной аккумулятор. Фридман** (Alkaline storage battery. Friedman Maurice) [Galvanic Products Corp.]. Пат. США 2681945, 22.06.54

Патентуется щел. аккумулятор, в котором для предотвращения токов короткого замыкания на внутренней поверхности бака предусмотрены пазы, заполняемые сепараторной лентой из волокнистого материала, разбухающего под влиянием электролита. В. Л.

4483 П. **Герметический аккумулятор** (Perfectionnements apportés aux accumulateurs électriques hermétiquement étanches) [Bureau Technique Gautrat]. Франц. пат. 1030672, 16.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9112 (нем.)]

Патентуется герметич. аккумулятор, в котором для использования водорода, выделяющегося при заряде, имеется вспомогательный водородный электрод из Pt, Pd или Rh. Последний включается против положительного электрода основного элемента. Р. Б.

4484 П. **Аккумуляторные сепараторы. Страусс** (Electric storage battery separators. Strauss H. J.) [Electric Storage Battery Co.]. Англ. пат. 717814, 3.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 72 (англ.)]

Сепараторы состоят из матрицы из микропористого материала, напр. поливинилхлорида, полистирола или полиэтилена, и целлюлозного наполнителя, содержащего поры субмолекулярных размеров. В качестве наполнителей патентуется целлюлоза и ее нитрат; матрицу пропитывают ксантогенатом или колл. р-ром целлюлозы и обрабатывают р-ром H_2SO_4 для регенерации целлюлозы. В. Л.

4485 П. **Электролизер ящичного типа. Кент** (Electrolytic cells of the tank type. Kent Donald W.). Пат. США 2647082, 28.07.53

Патентуется электролизер ящичного типа с крышкой, края которой лежат на бортах ящика и которая выполнена из тонкого листа сжатого так, что получен ряд параллельных складок, между которыми расположены аноды и катоды (взаимно параллельные и располагающиеся между складками центрально и симметрично). Электролизер содержит ряд таких трубок из листового материала, поддерживающих диафрагмы. В горизонтальном сечении каждая трубка окружает электрод. Трубки по ширине соответствуют расстоянию между двумя смежными складками и образуются двумя частями, расположенными поверх плоской поверхности. Каждая такая часть расположена в одной из смежных складок и закреплена внутри нее. В. М.

4486 П. **Получение электролитическим путем чистого цинка из растворов сульфата цинка. Вейсс** (Förfaringssätt vid framställning av elektrolyt finzink ur zinksulfatlutar. Weiss E.) [Klöckner-Humboldt-Deutz Akt.-Ges.]. Швед. пат. 147878, 30.11.54

Патентуемый метод электролитич. получения чистого Zn из сульфатных р-ров его, с помощью анодов из Pb или сплавов Pb-Ag, которые регулярно очищаются в одной или нескольких ваннах путем их катодной обработки, отличается тем, что эти ванны подключаются параллельно с непрерывно действующими, осаждающими Zn, ваннами и что в любой момент какая-то часть анодов в них очищается. М. Г.

4487 П. **Способ перемешивания электролита в ванне** (Circulation of cell electrolyte) [Babcock and Wilcox Co.]. Англ. пат. 696383, 26.08.53

Патентуется способ перемешивания электролита, состоящий в пропускании газа через боковое отверстие трубки, установленной вертикально вблизи стенки ванны, что уменьшает в этой зоне среднюю плотность электролита и вызывает его перемешивание. В. Л.

4488 П. **Способ приготовления уплотняющего (прокладочного) материала для гальванического нанесения металлического покрытия. Холмс** (Verfahren zur Herrichtung von Dichtungsmaterial für das galvanische Aufbringen eines Metallüberzuges. Holmes Horace Arnold) [Turner Brothers Asbestes Co., Ltd.]. Пат. ГФР 923404, 7.02.55 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 5, B79 (нем.)]

В данном патенте предлагается наносить уплотняющий материал в виде слоя, состоящего из основного толстого слоя и двух тонких покровных (верхних) слоев. Содержание сажи в основном слое должно составлять 4—10%, а в покровных слоях 8—15%. При содержании сажи в основном слое в кол-ве 5% не возникает никаких трудностей при уплотнении и можно получать при этом прочные пластинки. В материале покровного слоя наиболее благоприятным является содержание сажи 10%. Соединяют основной и покровные слои вместе и затем проводят гальванич. осаждение металла. Посредством сажи достигается особенно хорошая электропроводность слоя. Целесообразно соединять с материалом сажу, смешанную с графитом. Кол-во графита + сажи не должно превышать 30% в основном слое и 35% — в покровном слое. Напр., основной слой состоит (в%): из асбестового 67,5 волокна, крепкаучука 12,5, вулканизатора 3,75, барита ($BaSO_4$), 1,5 ацетиленовой сажи 4,9 и графита 9,85 и покровный слой — из асбестового волокна 40, крепкаучука 15, барита 15, ацетиленовой сажи 10 и графита 10. Изготовленный из этих составных частей уплотняющий материал с толщиной основного слоя в 1,1 *мм* и двух покровных толщиной каждый по 0,05 *мм* имеет электрич. сопротивление 28 *ом/см*. П. Щ.

4489 П. **Получение гладких покрытий. Бэр** (Production of smooth electrodeposits. Bair Robert R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 494419, 14.07.53

Электролитическая обработка с переменой направления тока медных покрытий в цианистых р-рах, содержащих (в *г/л*): NaOH и NaCN 6—48 или CuCN 48—132, NaOH и NaCNS 6—48 и NaCN в кол-ве, равном отношению NaCN : CuCN = 1 : 1,25. В. П.

4490 П. **Осаждение никеля** (Deposition of nickel) [The Udylite Corp.]. Австрал. пат. 160353, 13.01.55

Патентуется добавка к электролиту для блестящего никелирования, содержащая по крайней мере один блескообразователь из числа органич. ароматич. сульфонамидов, сульфонимидов и сульфониевых к-т и растворимое соединение имеющее ф-лу: $R'_x - BN^+RA^-$, где BN обозначает соединение из числа C-метил и C-этил гомологов пиридина, хинолина и изохинолина. A - анион растворимой в воде к-ты, R — алифатич. радикал, содержащий 1—4 атома C, R' — галоген и *x* — целое число от 0 до 2. И. Е.

4491 П. **Гальваническое покрытие железа. Харр** (Electroplating of iron. Harr Russel E.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2710832, 14.06.55

Патентуется гальванич. ванна, содержащая водн. р-р к-ты, включающий в качестве основного компонента $[Fe(NH_4)]_2(SO_4)_3$ с дополнительной добавкой небольшого кол-ва $(NH_4)_2BF_4$ в конц-ии, достаточной для предотвращения образования илистых осадков. Я. Л.

4492 П. **Хромирование. Штольц** (Verchromungsverfahren. Stolz Karl) [Dr. Hesse und Co.]. Пат. ГФР 923405, 10.02.55 (Metalloberfläche, 1955, **9**, № 6. B91 (нем.)]

Патентуется метод хромирования в электролите на основе тетрахромата, улучшающий полируемость осадка и заключающийся в периодич. прерывании тока или оставлении детали в электролите без тока. Напр. в электролите, содержащем H_2CrO_4 300 *г/л*, Na_2O 2 *мол/л* и H_2SO_4 0,2% по отношению к H_2CrO_4, при D 50 *а/дм²* хромирование ведется в течение 10 сек., перерыв тока 10 сек, после чего деталь опять хромируется. При длительном хромировании необходимо прерывать ток несколько раз. В. З.

4493 П. Метод электроосаждения покрытий. Кокс (Method of electrocoating Cox George Chandler), Пат. США 2687993, 31.08.54

Патентуется получение на черных металлах прочносцепленных покрытий из нерастворимых в воде соединений Fe, Mg и Ca путем катодной обработки в р-ре морской воды, содержащей соли Fe (0,02—0,4% растворимого Fe); pH р-ра доводится до 2,8—4,1 путем добавления минер. к-ты. В. П.

4494 П. Подвеска для деталей в гальванических ваннах. Рес (Warengehänge für Galvanisieranlagen. Rees Franz) [Deinert und Co.]. Пат. ГФР 923633. 17.02.55 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 6, B91 (нем.)]

Патентуется приспособление, предназначенное для завешивания в гальванич. ванны частично закрытых полых деталей, которые должны быть покрыты снаружи и внутри; приспособление облегчает наполнение и опоражнивание полого пространства электролитом и его промывку; состоит из рамы с несколькими подвижными штангами, управляемыми одним рычагом. Ток к деталям подводится гибким кабелем. В. З.

4495 П. Приспособление для контроля или автоматического управления гальваническими ваннами. Мюллер (Einrichtung zur Überwachung oder selbsttätigen Steuerung von galvanischen Bädern. Müller Josef) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ГФР 923408, 10.02.55 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 6, B91 (нем.)]

Патентуется метод контроля и автоматич. регулирования толщины гальванич. осадка, заключающийся в том, что параллельно покрываемым деталям с известной поверхностью подключается через счетчик *а-час* дополнительная пластина с определенной поверхностью. Считая, что толщина покрытия на деталях и на пластине равна, вычисляют ее по *а-час* счетчика. Счетчик соединяется с приспособлением, которое по достижении рассчитанного кол-ва тока сигнализирует или автоматически отключает ток. В. З.

4496 П. Способы и приспособления для улучшения поверхности при обработке в гальванических ваннах. Бурмейстер (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Massenteilen in Bädern, insbesondere zur galvanischen Oberflächenveredlung. Burmeister Werner). Пат. ГФР 920886, 2.12.54 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 3, B46 (нем.)]

Равномерность покрытия и повышение производительности вследствие применения высоких $D_к$ при обработке мелких деталей достигается движением электролита и деталей. Встряхивание деталей рекомендуется производить, применяя импульсные движения двух импульсных компонентов высокой частоты примерно 5000—60 000 об/мин. Движение деталей зависит от частоты амплитуды и угла наклона генератора. Указывается на применение магнитного встряхивания и сочетания обоих методов вместе, что дает короткие импульсы, способствующие более частым поворотам различных частей деталей к линиям тока. Магнитное качание даже при нормально-периодном токе в 50 гц дает 3000—6000 кол/мин. Н. Б.

См. также: 3016, 3516, 3517, 3521, 3528, 3548, 5784

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

4497. IV Международный конгресс по керамике.— (IV Congrès céramique international.—), Ind. céram., 1954, № 459, 309—320 (франц.)

Конгресс состоялся во Флоренции в сентябре 1954 г. Приведены краткие рефераты докладов. Д. Т.

4498. Основные исследования свойств глин. XIII. Поведение при сушке и пластичные свойства. Кингери, Франкл (Fundamental study of clay: XIII, Drying behavior and plastic properties. Kingery W. D., Francl J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, № 12, 596—602 (англ.)

Исследовано влияние поверхностного натяжения (ПН) р-ров различных поверхностноактивных добавок на предел текучести, пластичность, воздушную и огневую усадку, об. веса воздушно-сухих и обожженных образцов и скорость сушки глиняных масс. ПН водн. р-ров при введении различных поверхностноактивных в-в составляло 16—60,3 *дн/см* и 71 *дн/см* для воды. На спец. установке Нортона определялись кривые напряжение — деформация (на срез) глиняных образцов, на основании которых подсчитывались значения предела текучести, предельной деформации и максим. прочности образцов. Дается описание конструкции и принципа действия этой установки. Пластичность образцов оценивалась по формуемости глины, которая определяется как произведение предела текучести на предельную деформацию. При увеличении ПН дисперсионной среды имеют место следующие явления: предел текучести и формуемость образцов возрастают по прямолинейной зависимости, при этом формуемость равна $13{,}3 \cdot 10^6\ \sigma$, где σ — поверхностное натяжение; снижается кол-во воды, соответствующее так называемой крит. точке воздушной усадки, которая соответствует миним. кол-ву воды, ниже которого воздушная усадка резко уменьшается; уменьшается скорость сушки; возрастает воздушная усадка и об. вес. сухих образцов по прямолинейной зависимости; уменьшается огневая усадка. Об. вес обожженных образцов и общая усадка не зависят от величины ПН. Эти результаты и другие эксперим. данные подтверждают теорию, согласно которой пластичность водно-глиняных масс зависит в первую очередь от электрокинетич. репульсионных и капиллярных сил поверхностного слоя воды. Важными факторами, влияющими на пластичные свойства и поведение глиняных систем при сушке, являются дисперсность глины, ионный обмен, поверхностное натяжение и содержание воды. Сообщение XII см. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35, № 2, 41—43. В. З.

4499. Влияние на текучесть глинистых суспензий добавки соды и экстракта квебрахо и воздействие добавки экстракта квебрахо на сопротивление изгибу высушенных отлитых изделий. Леман, Маркс (Die Beeinflussung der Gießbarkeit von Tonsuspensionen bei Zusatz von Soda und Quebracho-Extrakt und die Auswirkung des Zusatzes von Quebracho-Extrakt auf die Trockenbiegefestigkeit gegossener Körper. Lehmann Hans, Marx Günther), Tonind — Ztg., 1954, 78, № 19/20, 323—325 (нем.)

Суспензия из экстракта квебрахо (0,2 *г/см³* воды) добавлялась к разжиженным содой глинистым суспензиям из пластичной и тощей глин. Измерения текучести производились на вискозиметре Лемана (по принципу истечения) с площадью отверстия 16 *мм²*. Показателем вязкости служил градус Энглера $E = t_1/t_0 =$ = время истечения массы/время истечения воды при постоянной т-ре 20°. Кроме того, исследовано влияние добавки экстракта квебрахо на сопротивление изгибу высушенных до постоянного веса (сушка в течение 2

дней при 110°) литых изделий размером 10 × 20 × × 150 *мм*. Один экстракт квебрахо не оказывает самостоятельного разжижающего действия, но при добавке не <0,3% его к уже разжиженным содой глинистым суспензиям наблюдается падение кажущейся вязкости примерно на 25% и расширение области стабильности. Оптимальное водосодержание снижается на 18—25%. Предел прочности при изгибе в изученном интервале (0,2—1,0% экстракта) возрастает линейно примерно на 5,0% на каждые 0,1% добавляемого экстракта. Добавка экстракта повышает тиксотропию и увеличивает коагуляционную способность глинистых суспензий. М. К.

4500. **Влияние вытяжки квебрахо на тиксотропию и вязкость материалов и масс, содержащих глинистые минералы. Уайт** (Die Beeinflussung der Thixotropie und Viskosität tonmineralhaltiger Rohstoffe und Massen durch Quebracho-Extrakt. White Theodore), Tonind.-Ztg, 1953, **77**, № 11/12, 195—197 (нем.)

При обработке глинистых суспензий вытяжкой квебрахо связность у глинистых частиц уменьшается, поэтому, несмотря на значительное содержание твердой фазы, система глина — вода сохраняет текучесть. При невысоком содержании твердой фазы и соответствующем pH добавка вытяжки квебрахо может снизить вязкость системы примерно в два раза. При добавке 1% вытяжки квебрахо к глинистой суспензии, применяемой в Германии при бурении скважин, происходит уменьшение сопротивления последнего сдвигу до 5% от его первоначальной величины при соответствующем понижении вязкости. При бо́льшем содержании твердой фазы (напр., портландцементный шлам с содержанием 60% твердого в-ва) в системе глина — вода действие вытяжки квебрахо менее эффективно. При обработке глинистой массы вытяжкой квебрахо происходит диспергирование твердой фазы на более тонкие частицы, осаждение которых на стенках скважины в виде плотного слоя, замедляющего дальнейшую фильтрацию воды, наблюдается в процессе водоотдачи. Диспергирующее действие вытяжки квебрахо значительно возрастает при добавке щелочей, особенно при pH. 10—11, при этом происходит значительное снижение вязкости. Введение растворимых солей (напр., NaCl) в систему глина — вода при высоком pH уменьшает заряд глинистых частиц и, следовательно, их гидратацию, что благоприятствует образованию фильтрационного слоя. Содержание в таком глинистом р-ре 1% вытяжки квебрахо препятствующий вредному коагулирующему действию кальциевых солей, что является очень ценным при бурении гипсовых и ангидритовых пород. Такая система может содержать 1—2% NaCl без существенного увеличения модуля сдвига, тиксотропии и вязкости. При высоком pH (более 11) вытяжка квебрахо в присутствии Ca^{2+} обладает сильным диспергирующим действием на иллитовые и бентонитовые глины, образуя при этом весьма стойкие системы, не коагулирующиеся даже при полном насыщении их солями. Тиксотропия этих систем незначительна. Н. П.

4501. **Влияние химической обработки на свойства некоторых английских глин. Гилберт, Джерман** (Effect of chemical treatment on the properties of certain British clays. Gilbert W., German W. L.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 2, 83—93 (англ.)

Изменением pH глин путем кислотной или щел. обработки можно изменять их свойства. Приводятся примеры такой обработки ряда строительных и огнеупорных английских глин. Обработка жирных глин к-той ведет к коагуляции колл. частиц, ускорению сушки, снижению деформации. Добавление соды к тощим глинам значительно увеличивает их пластичность. С. Т.

4502. **Термические характеристики составов системы серицит-кремнезем. Фундаментальное исследование синтеза керамических горных пород. Сираки, Фукуи** (絹雲母珪酸系の熱的性質：陶石の合成に關する基礎研究. 素木洋, 福井博), 窯業協會誌, Ёгё кёкаиси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 699, 579—584 (япон.)

4503. **Факторы, определяющие сопротивление термическим напряжениям керамических материалов. Кингери** (Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. Kingery W. D.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 1, 3—15 (англ.)

Приводятся расчеты напряжений, возникающих в телах простейшей формы, для некоторых условий охлаждения тела, в том числе для термич. удара. Определяются максим. перепады т-р, не приводящие еще к разрушению. Разбирается влияние формы и размеров тела, констант теплопередачи, коэфф. термич. расширения, упругих свойств и прочности, а также их комплекса на сопротивление керамич. материалов термич. напряжениям. В заключение коротко обсуждается методика испытаний материалов на сопротивление термич. напряжениям. В. Я.

4504. **О константах уравнения прессования А. С. Бережного. Стрелов К. К.**, Огнеупоры, 1955, № 3, 132—136

Указано, что ур-ние прессования Бережного подтверждается лабор. опытами. Однако, физ. смысл констант ур-ния и их взаимосвязь установлены недостаточно. Описаны опыты, в результате которых выявлена общая зависимость пористости прессовок от твердости прессуемого материала: более твердый материал дает при прочих равных условиях, более пористую прессовку. В качестве масс для опытов использовались: тальк, глина, сырой магнезит, электроплавленный периклаз, шамот, кварцит и корунд. Установлено, что способность масс к прессованию, оцениваемая по относительному уплотнению, обратно пропорциональна отношению констант ур-ния прессования Бережного $a : b$. Обе константы прессования a и b зависят от пористости массы и твердости или других характеристик прочности материала. Н. П.

4505. **К вопросу о поведении акташского диаспора при нагревании. Демихова Т. В.**, Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлург. и обогащения стройматериалов, 1955, № 5, 92—97 (резюме казах.)

Исследовалась кинетика процесса дегидратации при нагревании диаспорового концентрата Акташского месторождения (содержит >70% диаспора) в интервалах 300—1000°. Дегидратация проходит в основном при т-ре ~500° и заканчивается при 900—1000°, при нагревании сопровождается изменением уд. веса и относительного удлинения образцов и вызывает изменение структуры кристалла диаспора (угол оптич. осей меняется от +84 до —25°, а показатель светопреломления от 1,750 до 1,591). Изменение кристаллооптич. и рентгенографич. показателей объясняется постепенным переходом диаспора в корунд. Е. Ш.

4506. **Кварц как компонент стекольной шихты. Попова Э. П.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 43—52

См. РЖХим, 1955, 19385.

4507. **Исследование некоторых чешских фонолитов в качестве сырья для стекольного производства. Часть II. Вольдан** (Některé české znělce jako sklářské suroviny (II část). Voldán Jan), Sklář a keramik, 1954, 4, № 10, 270—275 (чеш.)

Отношение содержания щелочей к содержанию глинозема и окиси Fe в фонолитах делает их пригодным сырьем для произ-ва бутылочного стекла. Часть I см. РЖХим, 1955, 29494. Е. С.

4508. Каолины Ново-Селицкого месторождения. Зегжда Д. П., Огнеупоры, 1955, № 3, 108—112

Описаны результаты испытаний 2400 буровых проб, полученных при детальной разведке Ново-Селицкого месторождения каолинов. Полученные данные указывают на то, что более 60% разведанных запасов относится к высококачественным разностям каолинов, содержащим на прокаленное ве-во свыше 45% Al_2O_3. Недостатком этих каолинов является некоторая засоренность единичными крупными включениями пирита. Н. П.

4509. Молекулярная структура стекла на основе теории высших силикатов. Кнапп (Az üveg molekularis szerkezete a leg magsobb szilikatok elmelete alapjan. Knapp Oszkar), Epitöanyag, 1953, 5, № 12, 420—422 (венг.)

Рассмотрены различные гипотезы молекулярного строения стекла, которые, по мнению автора, являются неправильными. Излагается гипотеза высших силикатов, согласно которой стекло как жидкое, так и твердое состоит из силикатов и окислов. Последние присутствуют в стекле не всегда. Молекулярные компоненты стекла могут находиться в стекле в любой конц-ии. Между молекулярным составом стекла и его свойствами существует связь, позволяющая математически определить значение того или иного свойства. Автор предполагает, что каждый основной окисел в стекле связывает максим. кол-во SiO_2. Исходя из этой предпосылки, дается пример расчета молекулярного состава. Стекло состава (в %): SiO_2 75, Na_2O 10, K_2O 6, CaO 5, MgO 3, Al_2O_3 1—имеет молекулярный состав (в %): $Na_2Si_2O_5$ 37,7, $K_2Si_2O_5$ 22,94, $MgSi_2O_5$ 17,58, $CaSi_2O_5$ 15,0, $Al_2Si_2O_7$ 2,34, SiO_2 4.4. Рассматривается пример двух стекол с одинаковым кол-вом щелочи и разных других компонентов. Показано на основании гипотезы почему определенная экспериментально хим. стойкость указанных стекол является разной. Автор указывает, что с помощью гипотезы высших силикатов найдена линейная зависимость между молекулярным составом стекла и следующими свойствами: хим. стойкость, чувствительность к пятнам, оптич. свойства и коэфф. расширения. Стекло, представляющее, по автору, р-р силикатов, в отношении хим. устойчивости его молекулярных компонентов делится на три группы: легкорастворимые щел. силикаты, труднорастворимые щел.-зем. и другие силикаты и нерастворимая двуокись кремния и свинцовые силикаты. Хим. стойкость вычисляется по ф-ле: $\lg H = aT + bmg$, где T — коэфф. стойкости, определяемый из отношения легко- и труднорастворимых силикатов $T = R_2(SiO_3)_n/R(SiO_3)_n$ a и b— постоянные, зависящие от молекулярного состава стекла (моно-, ди- или трисиликат). Н. П.

4510. Изучение древних стекол и процесса стеклоделия. Часть II. Составы, отношение к выветриванию и исторические данные о некоторых ассирийских стеклах VI—VIII столетий до н. э. Тернер (Studies of ancient glasses and glass-making processes. Part II. The composition, weathering characteristics and historical significance of some Assyrian glasses of the eighth to sixth centuries B. C. from Nimrud. Turner W. E. S.), J. Soc. Glass. Technol., 1954, 38, № 184, 445T—456T (англ).

Исследованы куски стекла (части сосудов, ваз и т. д.), найденного проф. Меллованом во время раскопок в Нимраде в 1951 и 1952 гг. Установлено, что стекла относятся к VI—VIII веку до н. э. и имеют сложный состав. Один из образцов имел состав (в %): SiO_2 68,0, Fe_2O_3+ + Al_2O_3 + TiO_2 2,48, CaO 8,28, MgO 4,20, Na_2O 14,02; K_2O 2,70. Стекла голубой окраски содержали CuO, красной — Cu_2O. Цветные стекла не отличались по составу от египетских стекол XVIII династии, за исключением того, что они содержали 22,8% PbO. Проведен анализ выветрившегося слоя стекла, который показал, что за 2700 лет вода практически нацело извлекла из стекла все щелочи, 7/8 CaO и MgO, и в результате выветрившийся слой содержит относительно большое кол-во SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO. Часть I см. РЖХим, 1955, 26849. Н. П.

4511. Определение оптической постоянной упругости некоторых промышленных и трехкомпонентных стекол. Колбасникова А. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 94—98

См. РЖХим, 1955, 19398.

4512. Гальванический потенциал силикатных расплавов. I.— (Galvani potentials in silicate melts. I.—), Glass Ind., 1954, 35, № 8, 433—436, 454 (англ.)

Обзор работ по определению гальванич. потенциала в разных силикатных расплавах и стеклах. Н. П.

4513. Плотность стекла боросиликатного крона в области перехода. Ритленд (Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass. Ritland Harold N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, № 8, 370—378 (англ.)

Методом закалки изучено влияние тепловой обработки в области перехода на плотность стекла боросиликатного крона. Предложено эмпирическое уравнение, объясняющее достижение состояния равновесия при трех т-рах. Теоретически и экспериментально рассмотрена зависимость плотности от т-ры при постоянной скорости охлаждения. При достаточно высокой начальной т-ре зависимость плотности от т-ры при различных скоростях охлаждения будет одинаковой за исключением смещения по линии равновесия плотность — т-ра на величину, пропорциональную логарифму скорости охлаждения. Константа пропорциональности при этом может быть получена на основании данных при постоянной т-ре. Предельная плотность, достигаемая после охлаждения во всей области перехода, также показана линейно зависящей от логарифма скорости охлаждения. В связи с полученными результатами рассмотрены некоторые положения основ процесса стабилизации. А. Ч.

4514. Драгоценные камни из глины. Штепан (Drahokamy z hlíny. Štěpán Miroslav), Svět techn., 1953, 4, № 6, 349 (чеш.)

Искусственные сапфиры и рубины изготовляют из мелкого глинистого порошка, подвергаемого плавлению при 2000° с помощью кислородно-водородной горелки. Расплавленные капли сливаются в формы, где застывают. Е. С.

4515. Венецианское стекло. Самасса (Venetian glass. Samassa M. G.), S. Afric. Industr. Chemist., 1953, 7, № 4, 67—70 (англ.)

4516. Добавление в шихту стекла боя опакового стекла, влияние его на состав прозрачного стекла и на огнеупорный материал. Йохман (Das Einschmelzen opaküberfangener Abfallscherben, der Einfluß derselben auf die chemische Zusammensetzung des hellen Grundglases und auf das feuerfeste Material. Jochmann Fritz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 5, 160—162 (нем.; резюме франц., англ.)

Расчеты показывают, что добавление в шихту отходов опакового стекла улучшает хим. состав стекла. Предположение, что при плавке весь F улетучивается, опровергается анализом, показывающим после плавки содержание в стекле 1% F. Единственным отрицательным моментом этой добавки является более ускоренное разрушение огнеупорного припаса. С. Т.

4517. Технологические основы воздухоструйного охлаждения стекла при его закалке. Лиознян-

ская С. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 71—77

См. РЖХим, 1955, 16936.

4518. **Сползание глазури. Даниэлсон** (The crawling of glazes. Danielson R. R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 3, 73—74 (англ.)

Сборка глазури характеризуется участком изделия, не покрытым глазурью. На разрыв глазурной пленки влияют: степень адгезии глазури к необожженному черепку, усадка при сушке и обжиге, прочность необожженной глазурной пленки. Адгезия глазури зависит от характера черепка. Для увеличения адгезии применяются гуммиарабик, крахмал, а также некоторые смолистые в-ва. Применение глины с высокой усадкой вызывает сборку глазури. Для обеспечения прочности глазурной пленки важен выбор сырьевых материалов и их гранулометрия. Чрезмерное измельчение глазурной шихты ведет к сборке глазури. Глазури, применяемые для санитарных изделий, должны быть измельчены до остатка 0,1—0,2% на сите 325 меш. Для фриттованой глазури этот процент может быть увеличен до 0,3—0,4. Состав глазури оказывает влияние на ее поверхностное натяжение, вязкость и способность смачивать поверхность черепка. Особенно чувствительны к сборке хромо-алюминиевые цинковые глазури, требующие больших кол-в окиси цинка. Высокое содержание глинозема в полевошпатовых глазурях часто вызывает сборку глазури, особенно у острых краев изделия. Окислы свинца и бария, а также плавиковый шпат улучшают смачивающие свойства глазури. Метод установления тенденции глазури к сборке заключается в проведении опытов по вытягиванию глазурных образцов при 870—980° с интервалами в 40° до полной готовности глазури. Метод дает наглядные результаты и позволяет рекомендовать составы связок для предотвращения сборки глазури. В. М.

4519. **Японский способ эмалирования «Шиппо». Гордон** (Japanese Shippo-art enameling. Gordon D. V. van), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 2, 37—41 (англ.)

Приводится очерк мировой истории эмалировочного искусства и его развитие в Японии. Дается классификация изделий, эмалированных по способу «Шиппо» (клуазонэ). Описывается процесс эмалирования по этому способу (приготовление эмалей, изготовление металлич. заготовок, нанесение и обжиг эмалей, полировка эмалированных изделий). З. С.

4520. **Эксплуатация эмалировочного цеха. Сондерс** (Maintenance in the enamelling shop. Saunders Mr. F. S.), Australas. Manufacturer, 1953, **38**, № 1960, 49—52 (англ.)

Сообщение на Австралийской конференции эмалировщиков, содержащее рекомендации по эксплуатации эмалировочных печей периодич. действия. З. С.

4521. **Эмалевые покрытия. Эбел** (Enamel finishes. Ebel W. T.), Foundry Trade J., 1954, **97**, № 1983, 275—276 (англ.)

Обзор последних достижений в области эмалирования (улучшение конструкций изделий, одноразовое покрытие, повышение качества окраски, новые способы подготовки эмалируемой поверхности металла). З. С.

4522. **Методы эмалирования способствующие снижению стоимости изделий. Джэксон** (Montag enameling methods aid in cutting costs. Jackson Howard E.), Western Metals, 1953, **11**, № 1, 48—50 (англ.)

Введение поточного метода изготовления эмалированных печей, стандартизация и сокращение числа деталей последних, а также применение усовершенствованной технологии (удаление ржавчины с эмалируемой поверхности электровибратором, центрифугирование и магнитная сепарация эмалевого шликера, сушка ИК-лучами, обжиг в конвейерных печах) снизило стоимость изделий более, чем на 10 процентов. Приводится описание применяемого технологич. процесса. З. С.

4523. **Эмалирование бачков для горячей воды. Готчис** (Guideposts in the enameling of hot water tanks. Goetchius D. R.), Ceramic Age, 1955, **65**, № 2, 18—19, 29 (англ.)

Рассматриваются факторы, обусловливающие качество эмалированных изделий: форма, качество стали, ее подготовка, качество эмали, слой ее нанесения, сушка и обжиг изделий. С. Т.

4524. **Одноразовое покрытие белой эмалью. Семпл** (One-coat white enamel. Semple J.), Foundry Trade J., 1954, **96**, № 1966, 533—537 (англ.)

Приводятся состав и свойства сверхзаглушенной белой эмали для одноразового покрытия стальных изделий, содержащей 15—20% TiO_2. Сообщаются данные об уменьшении расхода материалов и топлива, о росте производительности, снижении брака и повышении качества покрытия при употреблении рекомендуемой эмали. Приведены итоги дискуссии по статье. З. С.

4525. **Холодные глазури. Шпет** (Kaltglasuren. Speth Karl), Keram. Z., 1955, **7**, № 6, 290 (нем.)

Холодные глазури не являются подлинными глазурями, а представляют собою лакокрасочные или цементные покрытия. К первым относятся различные лаки, ко вторым быстро твердеющие материалы типа цемента Сорелля. С. Т.

4526. **Огнеупорные материалы для эмалировочной промышленности. Слосон, Клементс** (Refractory materials for the vitreousenamelling industry. Slawson R. J., Clements J. F.), Foundry Trade J., 1953, **95**, № 1927, 179—186 (англ.)

Рассмотрены условия службы огнеупорной футеровки в эмалеплавильных и обжигательных печах эмалировочной пром-сти. Приводятся требования к огнеупорам для различных элементов кладки. Описаны свойства огнеупорных материалов (шамотных, динасовых, силлиманитовых, цирконовых, карборундовых и из плавленого глинозема), а также различных типов теплоизоляционного кирпича. Даны рекомендации по выбору огнеупоров для кладки печей эмалировочной пром-сти. З. С.

4527. **Глушенные титаном пудровые эмали для вывесок вместо ядовитых свинцово-мышьяковых эмалей. Фибиг** (Titangetrübte Schilderpuderemails statt giftiger Blei-Arsen-Emails. Fiebig F. W.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 3, 89 (нем.; резюме англ., франц.)

Приводятся состав, метод получения свинцово-мышьяковых эмалей и способ их нанесения. Отмечаются недостатки таких эмалей (сложность произ-ва, дороговизна, ядовитость). Указываются преимущества титановых эмалей и рекомендуется следующий состав (в вес.%): Na_2O 7,40, B_2O_3 17,90, SiO_2 45,00, K_2O 6,96, TiO_2 20,65, MgO 1,09, Li_2O 1,00. Эмаль такого состава растекается при 750—760°. З. С.

4528. **Эмалирование легких металлов. —** (L'émaillage des métaux légers.—), Génie civil, 1954, **131**, № 19, 373—374 (франц.)

Эмали для качеств. эмалирования Al и Al-сплавов должны обладать следующими свойствами: т-рой плавления ниже т-ры плавления Al (648°); высоким коэфф. расширения; устойчивостью к воздействиям воды; высокой твердостью и неизменяемым блеском. Рекомендуемый состав эмали (в вес.%): PbO 17,1, SiO_2 52,3, Na_2O 17,7, K_2O 1,9, Li_2O 7,3, Na_2SiF_6 3,2, Sb_2O_3 0,5. Перед эмалированием детали обезжириваются в парах трихлорэтилена или в р-ре, содержащем (в %) алкиларилсульфонат Na 1%, гексаметафосфат Na 0,5%, метасиликат Na 1% и спирт 1%; обезжиривание ведет-

ся при 50—60°. Для хорошего сцепления эмали с металлом применяется обработка в р-ре состава (в вес. ч.): сернокислого Cr, хромовой к-ты 98, едкого Na 117 и воды 783. Грунтовый слой наносится пульверизацией из расчета 160—220 *г/м²*. Обжиг производится в течение 5 мин. при 525°. Затем на деталь наносится таким же путем покровная эмаль, общее кол-во эмали (обоих слоев) колеблется в пределах 400—700 *г/м²*. Д. Н.

4529. **Влияние сподумена на некоторые свойства фарфора. Бездородов М. А., Михалевич П. Ф.**, Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 59—72

Приводятся результаты исследования фарфоровых масс со сподуменом, вводившимся в их состав для снижения температуры обжига. Подбор состава оптимальной фарфоровой массы производился при помощи треугольной диаграммы, на одной стороне которой откладывались глинистые материалы — каолин + +бентонит, на второй—кварцевый песок, на третьей — пегматит + сподумен. На диаграмме огнеупорности смесей пегматита + сподумена установлена эвтектич. точка при 1194°. Введение в массу плавней в эвтектич. соотношении дает составы с пониженными т-рами обжига. Получен фарфор с т-рой обжига 1250°, отвечающий требованиям технич. условий на хозяйственную посуду. Подобрана глазурь, содержащая сподумен в кол-ве 2%, обладающая хорошим разливом и блеском и имеющая достаточно близкий к черепку коэфф. термич. расширения. Глазурованный сподуменовый фарфор после 11 теплосмен цека не обнаружил. Опробование его в промышленных условиях дало положительные результаты и не вызвало каких-либо технологич. осложнений. Г. М.

4530. **Производство столового фарфора в Лимузене Рено** (Fabrication de la porcelaine de table en Limousin. Visite à l'usine Bernardaud. Renault Pierre), Ind. céram. 1955, № 463, 97—107 (франц.)

Приводится краткое описание приготовления массы и процессов для формования плоских и полых изделий. Более подробно описывается литье полых и плоских изделий с применением вращающихся столов. С. Т.

4531. **Производство кирпича в Болгарии. Шырбанов** (Производство на тухли в България. Шърбанов М.), Техника, 1953, № 6, 26—30

Приведены характеристики плотного и пористого кирпича и рассмотрены ближайшие задачи кирпичной пром-сти.

4532. **Теоретические рассуждения о сушке во влажной среде крупных кирпичных блоков. Шинер** (Theoretische Betrachtungen über die Feuchtluft-Trocknung empfindlicher, großformatiger Ziegelformlinge. Schiener N.), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 7, 261—266 (нем.)

Приводятся физ. свойства глиняного сырца (теплопроводность, уд. теплоемкость, уд. вес и температурный перепад) в зависимости от его влагосодержания. Дается расчет продолжительности прогрева керамич. образцов в зависимости от их размеров. Приведены графики процесса остывания и прогрева для сырого образца диам. 125 *мм* при сушке его горячим воздухом с т-рой 80° и температурный перепад в сечении образца. Дается практич. вывод, что прогрев материалов, чувствительных к сушке, нужно начинать с т-ры 40—45° и затем медленно (в течение 4 час.) повышать до максим. т-ры. Д. Ш.

4533. **Керамическая промышленность Южной Африки. Вильямсон** (The vigorous ceramic industries of South Africa. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1954, **21**, № 10, 15, 17, 19 (англ.)

Дается описание состояния керамич. пром-сти в районе Иоганнесбурга. С. Т.

4534. **Изготовление многодырчатого кирпича. Шленкер** (Die Herstellung von Hochlochziegeln. Schlenker Rolf), Silikattechnik, 1955, **6**, № 4, 167 (нем.)

При переводе ленточных прессов кирпичной пром-сти на выпуск многодырчатого кирпича с объемным весом 1,2 *г/см³* необходимо обеспечить: гомогенизацию массы путем тщательной подготовки ее; ввод в шихту выгорающих добавок; оптимальную конструкцию мундштука с соответствующим расположением скоб, на которых прикреплены керны. При изготовлении кирпича размером 250 × 190 × 104 следует осуществить их автоматич. опрокидывание после резки глиняного бруса. Это мероприятие позволит использовать существующие сушилки. Д. Ш.

4535. **Исследования повреждений от воздействия мороза.**— (Versuche zur Klärung von Frostschäden.—), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 21, 889—893 (нем.)

Исследования показали зависимость морозостойкости керамич. изделий как от структуры капилляров, так и от содержания извести в глине и ряда других факторов. И. К.

4536. **Предупреждение образования невидимых волосных трещин в кирпиче. Хиссемёллер, Воскёйл** (Bestrijdingswijze van blinde Scheuren in stenen. Hisschemöller F. W., Voskuil J.), Klei, 1955, **5**, № 3, 95—97, 99—110 (голл.)

Образованию невидимых трещин (НТ) способствуют: высокая жирность глины, быстрый подъем т-ры при подсушке сырца в камере печи и поглощение воздушносухим сырцом влаги, конденсирующейся из дымовых газов на поверхности сырца. Для предупреждения НТ рекомендуется: медленный подъем т-ры с 50 до 120° со скоростью 4—5° в час, контроль и регулирование т-ры и правильное размещение штабеля кирпича в камере, обеспечивающее равномерный нагрев. Опыты показали, что наибольшее кол-во кирпича с НТ было в стороне штабеля, обращенной к той стенке камеры печи, в которой проходит дымоход. К. Г.

4537. **Сравнение выдавливания в прессах со шнеком и в прессах с поршнем. Буш** (Extrusion relationships of the auger and the ram. Bush Ralph R.), Brick and Clay Rec., 1954, **125**, № 4, 94, 97—98 (англ.)

Формовка керамич. изделий методом выдавливания посредством шнека имеет преимущество по сравнению с поршневым выталкивателем, так как дает непрерывный брус. Однако в ряде случаев трудно продавливать глину шнеком и эта операция лучше производится поршневым устройством. И. К.

4538. **Испытание огнеупоров на термостойкость. Хегберг, Хеден** (Provning av eldfast materia, genom temperaturväxlingar. Högberg Erik, Hedén Sven), Tekn. tidskr., 1953, **83**, № 42, 887—889 (швед.)

Установлено, что термостойкость огнеупоров, определенная по методу ASTM C 38-49, C 180—49 и DIN 1068, не связана с другими свойствами огнеупора, такими как напр., пористостью, об. весом и т-рой размягчения. К. Г.

4539. **Легковесный динас из кварцевого песка. Каинарский И. С., Лесниченко С. Л.**, Стекло и керамика, 1955, № 4, 27—30

При изготовлении легковесного динаса по методу выгорающих добавок в качестве основного сырьевого компонента используется мелкомолотый овручский кварцит с размером зерен 0,4—0,1 *мм*. В качестве выгорающих добавок служили древесные опилки, антрацит и отходы от просева коксика на газогенераторных станциях. Установлено, что об. вес и предел прочности при сжатии легковесного динаса, изготовляемого из

песка по методу выгорающих добавок, зависят как от зернового состава кварцевой составляющей, так и от кол-ва выгорающей добавки. Варьируя технологич. факторы указанным способом, можно получить высококачественный легковесный динас. Разработан способ изготовления легковесного динаса путем отливки сырца из шликера, при этом основным порообразователем является вода. Шликер готовят, смешивая в воде мелкозернистый кварцевый песок природной зернистости, тонкомолотый кварцевый песок и гипсовое вяжущее (алебастр или эстрих-гипс). Шликер должен содержать 50—60 об.% воды и до 12% гипсового вяжущего к весу кварцевой составляющей. Высушивание образца производится при т-ре, не превышающей 65—70°, а обжиг—при 1300—1350°. Качество легковесного динаса, изготовленного методом отливки без выгорающей добавки, характеризуется следующими показателями: огнеупорность 1720°, т-ра деформации под нагрузкой 1 *кг/см*² 1670°, об. в. 0,95—1,15 *г/см*³, предел прочности при сжатии 30—80 *кг/см*² и может применяться при 1550—1600°. Г. М.

4540. Пароувлажнение огнеупорных и грубокерамических масс. Ленц (Heißaufbereitung feuerfester und grobkeramischer Massen. Lenz C.-J.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 3, 72—75 (нем.)

Приводятся данные производственной практики по применению пароувлажнения огнеупорных и грубокерамич. масс, которое рентабельно на предприятиях, имеющих малые производственные площади и источники пара. Приводятся преимущества и недостатки применения пароувлажнения масс. Г. М.

4541. Магнезиальные огнеупоры из солей морской воды. Трофимов М. Г., Рыбников В. А., Огнеупоры, 1955, № 3, 113—120

Рапная MgO Крымских озер позволяет получить огнеупоры, для которых характерна высокая плотность (об. в. до 3,19 *г/см*³), высокое начало деформации (выше 1700°), повышенная прочность (сопротивление сжатию до 1200 *кг/см*²), небольшая дополнительная усадка (кажущаяся пористость до 2,9%), термостойкость в 3,5—4 раза выше обычных магнезитовых. Дано описание технологич. схем произ-ва MgO из морской воды, применяемых на трех иностранных з-дах. Н. П.

4542. Опыт применения кварцевых, высокоглиноземистых и каолиновых брусьев в ванных стекловаренных печах. Леонов К. Ф., Огнеупоры, 1955, № 3, 121—124

Описано использование кварцевых брусьев для выкладки верхнего ряда бассейна печи в сочетании с выкладкой стен бассейна в районе сыпочного кармана из высокоглиноземистых брусьев. В условиях обычной работы ванной печи указанные брусья служили около 11 месяцев. Применение этих брусьев позволило ликвидировать ранее наблюдавшийся основной порок стекла — свиль и способствовало повышению светопрозрачности стекла до 90,5% на 1 *см* хода луча. К недостатку кварцевых брусьев автор относит наличие в них внутренних полостей, что уменьшает их службу. Описан опыт применения каолинового бруса в стенах ванной печи для вертикального вытягивания стекла. По предварительной оценке износа эти брусья могут выдержать двухгодичную работу печи при максим. т-ре 1425° между 2 и 3 парами горелок. Указывается, что каолиновые брусья достаточно термостойки, уменьшают кол-во пузырей и камней в стекле и позволяют повысить светопрозрачность с 86 до 87,3%. Однако применение каолиновых брусьев увеличивает свиль в стекле, что является недостатком этих огнеупоров. Н. П.

4543. Воздействие клинкера на шамотный кирпич. Джушкэ (Acţiunea clincherului asupra cărămizilor de şamotă. Giuşcă Dan), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Romîne. Sec. biol., agron., geol. şi geogr., 1954, **6**, № 4, 1207—1216 (рум.; резюме русс., франц.)

Разрушение шамотного кирпича вызывается проникновением в него образующейся на поверхности и контакта с клинкером жидкости, по составу близкой к эвтектич. смеси псевдоволластонит — геленитанортита, имеющей т-ру плавления более низкую, чем т-ра печи. Корродирующее действие усиливается механич. действием клинкера. При применении муллитового или высокоглиноземистого кирпича образующаяся жидкая фаза менее активна. Е. С.

4544. Изготовление стопорных трубок, гнездового кирпича и воронок методом полусухого прессования. Старун В. Р., Майхровский Ю. В., Полонская Н. М., Огнеупоры, 1955, № 3, 99—108

Описано произ-во стопорных трубок, гнездового кирпича и воронок методом полусухого прессования на Запорожском огнеупорном з-де, который ранее применял метод пластичной формовки. Приведены сравнительные данные, из которых следует, что изделия полусухого прессования по сравнению с изделиями пластичной формовки имеют ряд преимуществ. Эти изделия более правильной формы и лучшей структуры, их пористость на 2—3% ниже, чем у изделий пластичной прессовки, износ трубок в 2—3 раза меньше вследствие более высокой термич. и хим. стойкости. Н. П.

4545. Устранение структурных пороков в стопорных и литниковых трубках, изготовленных методом пластического формования. Грицаенко В. Я., Смилко М. К., Огнеупоры, 1955, № 3, 137—139

На кондратьевском огнеупорном з-де «Красная звезда» ввиду большого брака стопорных трубок применен новый состав вакуумированной массы, в которой увеличено содержание шамота и разрежена садка изделий при сушке. В результате этого ликвидирован брак по расслоению, улучшена структура материала и резко уменьшен брак после обжига. Состав новой массы (в %): часовъярской глины 20, владимирского каолина 25, шамота 55, состоящего из равных частей глины и каолина. Влажность массы 19,6—20,0%, т-ра воды затворения 28—36°, разрежение в камере вакуум-пресса при прессовании 680 *мм* рт. ст. После сушки в паровых камерных сушилках стопорные трубки обжигаются в кольцевой печи. Н. П.

4546. Исследование абразивов из глинозема, обработанного жирными кислотами. Ямагути, Танабэ (アルミナ質油脂研磨材の研究. 山口悟郎. 田邊漢), 窯業協會誌. Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 691,34—38 (япон.)

Смесь глинозема, приготовленного по способу Байера и обожженного при 1100—1250°, с 26% жирной к-ты, плавящейся при 56°, является хорошим отделочным абразивом для Ni, нержавеющей стали, Cu, бронзы и Al. Добавление 5% Na_2CO_3 или талька уменьшает его эффективность. Замена глинозема обожженным бокситом или глиноземистым шлаком при обработке Al уменьшает отделочное действие, но не уменьшает абразивное. В. Я.

4547. Сушка керамических изделий в зональных сушилках. Куп (Drying ceramics with space heaters. Coupe George H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 9, 277 (англ.)

Дается описание четырех случаев применения зональных сушилок для сушки изделий, отливаемых из глиняного шликера в гипсовые формы, и указываются преимущества этих сушилок. Во всех случаях продолжительность сушки была значительно сокращена, в результате чего на одном з-де оказалоь возможным организовать работу дополнительной 8-часовой рабочей смены; на другом з-де выпуск продукции увеличился на 200%, в третьем случае были освобождены рабочие

и производственная площадь для других целей. В. З.

4548. Теория расчета тоннельной печи и скоростной процесс обжига «Сандвич». Часть I. Теоретические расчеты моделей туннельной печи. К о р а х (Théorie du four-tunnel et cuisson rapide «Sandwich». I. Partie. Essais sur modèles de fours-tunnel théoriques. K o r a c h M.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1955, **11**, № 1—2, 161—184 (франц.; резюме русс., нем., англ.)

Разработана общая теория расчета туннельных печей для моделей, работающих в идеальных условиях. Доказано, что во всех случаях между длиной печи и ее производительностью существует прямая пропорциональная зависимость. При условии достижения у обжигаемых изделий полного равновесия т-ры длина печи зависит только от производительности. Для повышения производительности печи целесообразно увеличивать не сечение печи, а ее длину; поперечное сечение следует сокращать до возможного минимума. В. З.

4549. Новое издание стандарта DIN1060 на строительную известь. Г р и м м е (Neufassung der DIN 1060 «Baukalk». G r i m m e H.), Silikattechnik, 1955, **6**, № 3, 135—137 (нем.)

В 1954 г. были опубликованы новые германские нормы для строительной извести (И), согласно которым И подразделяются на воздушную и гидравлич. В отличие от старых норм к воздушной И причисляется карбидная И. Существенно изменились требования к хим. составу И. Для воздушной И (белая И, доломитовая И) содержание CaO + MgO должно быть >80%, CO_2 <5%. Для гидравлич. И (гидравлич. И, тяжелая гидравлич. И, романцемент) допустимое содержание CO_2 составляет 7—15%. R_{28} на сжатие при твердении на воздухе для различных видов гидравлич. И колеблется от 10 до 50 *кг/см²* и более, а на изгиб — от 5 до 10 *кг/см²*. Выход известкового теста должен быть не меньше 2,4*л/кг* для воздушной И и 1,8 для гидравлич. Об. вес воздушной И в рыхлонасыпанном состоянии должен быть 0,5—0,7 и гидравлич.— 0,7—1,0 *кг/л*. Равномерность изменения объема оценивается ускоренной и обычной пробой, методика которых приводится. Е. Ш.

4550. Исследование, проведенное национальным объединением по производству извести. Б о й н т о н (Post-war research by the national lime association. B o y n t o n Robert S.), Rock Prod., 1955, **58**, № 1, 118, 120—121, 123, 128 (англ.)

Автоклавные изделия, приготовленные на извести с добавкой золы — унос или кварцевого порошка, не уступают изделиям, приготовляемым на цементе. Из вспученных шлаков, извести и золы — унос получают в автоклавах блоки более высокой прочности и меньшей стоимости, чем блоки, приготовленные на цементе и твердевшие в нормальных условиях. Поэтому известью можно заменить часть цемента, расходуемого на приготовление бетонных блоков. П. З.

4551. Интенсификация процесса автоклавного твердения. К р ж е м и н с к и й С., Строит. материалы, 1955, № 3, 27—30

Установлена зависимость между длительностью автоклавной обработки силикатных материалов при постоянном давлении пара, их прочностью и объемным весом. Кривая твердения этих материалов состоит из левой и правой части. В левой части — от начала кривой до первого максимума — длительность выдерживания пропорциональна прочности материалов. Правая часть кривой характеризует неустойчивую область процесса твердения, в которой отсутствует зависимость, имеющаяся в левой части. Известково-кремнеземистые материалы целесообразно запаривать до достижения первого максимума прочности. Увеличение давл. с 8 до 16 *ати* без применения тонкодисперсных добавок сокращает время запаривания с 12 до 3 час. со снижением прочности лишь на 15%. Наиболее целесообразно запаривать изделия при давл. 16 *ати* при одновременном введении в состав сырьевой смеси 10% активных тонкодисперсных добавок к общему весу силикатной массы (молотых — боя силикатного кирпича, глины, трепела, кварцевого песка, доменного гранулированного шлака и др.). Е. Ш.

4552. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие вещества. В о л ж е н с к и й А., И в а н н и к о в а Р., Строит. материалы, 1955, № 4, 13—16

Для повышения водостойкости гипса рекомендуется вводить гранулированный шлак в кол-ве 20—40% от веса смеси (гипсошлаковое вяжущее) или портландцемент в кол-ве 20% (гипсоцементное вяжущее). Для предотвращения сульфоалюминатного разрушения изделий из гипсоцементного вяжущего, необходимо, чтобы конц-ия окиси кальция в водн. р-ре не превышала 0,7—0,8 *г/л*, что достигается введением гидравлич. добавок (трепел, диатомит, золы и др.). Введение гидравлич. добавок предотвращает также разрушение изделий на гипсошлаковом вяжущем. Коэфф. размягчения р-рных образцов на гипсоцементном вяжущем с гидравлич. добавками после 3—6 месячного твердения во влажной среде составляет 0,5—0,7 вместо 0,3—0,35 для гипсовых р-ров. При применении в гипсоцементном вяжущем вместо гипса эстрих-гипса прочность р-ров повышается и вяжущее соответствует цементам марок «150—200». Коэфф. размягчения при применении эстрих-гипса составляет 0,9—0,95. Е. Ш.

4553. Новое в технологии совелита. К а м е н е ц к и й С. П., Сб. материалов о новой техн. и передовом опыте в стр-ве, 1955, № 3, 29—31

Описаны мероприятия по улучшению произ-ва совелита: пофракционный обжиг доломита, повышение конц-ии CO_2 для карбонизации изделий. П. З.

4554. О долговечных штукатурках на исторических сооружениях. З о л о т у х и н В. Ф., Б е л и к Я. Г., П а п к о в а Л. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 233—239

Исследовались древние штукатурки Киевских Золотых ворот (возраст 915 лет), Харьковского Покровского собора (возраст 300 лет) и колокольни Харьковского кафедрального собора (возраст 45 и 100 лет). Все эти штукатурки хорошо сохранились, несмотря на значительную пористость (26,3—46,6%). Хим. и минералогич. состав и физ.-мех. свойства штукатурок колеблются в широких пределах. Главные минералогич. составляющие: карбонаты кальция и магния, в отдельных случаях гипс или глинистое в-во. Наиболее стойким оказался известково-цемяночный штукатурный р-р (Киевские Золотые ворота). Е. Ш.

4555. Классификация и характеристика шлаков как строительного сырья. С и в е р ц е в Г. Н., Научн. сообщ. Центр. н.-и. ин-та пром-сти сооружений, 1955, № 18, 119 стр.

Излагаются данные о природе шлаков СССР и об их хим. и морфологич. свойствах; дана характеристика металлургич. и топливных шлаков, их классификация; приведены некоторые особенности шлаков как строительного материала. Е. Ш.

4556. Керамзит на базе местного сырья. К а с к К.И., Изв. АН ЭстССР, 1955, **4**, № 1, 77—87

Установлена возможность изготовления керамзита на основе некоторых четвертичных глин ЭстССР, содержащих в своем составе ⩾7—8% окислов железа, миним. кол-во карбонатов и песка. Обязательно наличие достаточного кол-ва органич. соединений (в пересчете на CO_2⩾4—5%). Глина формуется в виде шариков диам. 25—35 *мм*, высушивается до остаточной влажности 4—5% при конечной т-ре 150—200°, прогревается в интервале 250—700°, обжигается в течение короткого

времени (15—20 мин.) при 1050—1080° и медленно охлаждается. Об. вес керамзита в куске составляет 0,25—1,25 *г/см*^{3}, прочность при сжатии 8—100 *кг/см*^{2} и более, морозостойкость ⩾25 циклов. Е. Ш.

4557. **Проходка подземной галереи в кварцитовых плывунах. Русселль** (Traversée d'un banc de quartzites fluents et sous pression par la galerie de Malgovert. Rousselle J. H.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1955, **8**, № 85, 55—79 (франц.; резюме англ.)

При проходке 150 *м* галереи в третичных, насыщ. водой кварцитовых плывунах, закрепление их было осуществлено инъектированием тремя р-рами. Сначала подавали р-р из 60 *л* силиката Na в 38° Bé, сернокислого Al 30 *кг*, воды 940 *л* при давл. 25—40 *кг/см*^{2}, затем тонкомолотый цемент 100 *кг*, воды 100 *л* при давл. 100 *кг/см*^{2} и, наконец, р-р жидкого стекла и фосфорной к-ты, состоящий из 110 *л* силиката Na в 38° Bé, 11 *л* фосфорной к-ты в 35° Bé, воды 879 *л* при давл. 10—20 *кг/см*^{2}. Расход цемента на 1 *м*^{3} грунта составил 163—176 *кг*, химикатов 144—221 *л*, коэфф. заполнения пустот составлял 38—44%. Описана конструкция отделки галереи. И. С.

4558. **Контроль производства пластичного шлакового цемента. Рошак** (Kontrola produkcji cementu żużlowo-plastycznego. Roszak Wojciech), Mater. budowl., 1955, **10**, № 5, 114—119 (польск.)

4559. **К микроскопическому исследованию зернового состава гетерогенных смесей. Мозебах** (Zur mikroskopischen Bestimmung der Zusammensetzung heterodisperser Korngemische. Mosebach Rudolf), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 4, 199—203 (нем.)

В качестве диспергирующей и одновременно иммерсионной жидкости предлагается применять этиленгликоль (нейтр. жидкость по отношению к цементу, применяется при седиментационном анализе цемента по Андреасену). Капля жидкости, извлеченная непосредственно после перемешивания при седиментационном анализе, наносится на предметное стекло и покрывается покровным стеклом. После 2-часового выдерживания препарата делается микрофотоснимок. Е. Ш.

4560. **Определение теплоты гидратации пуццолановых цементов методом теплот растворения. Рио, Бальдасс** (La determinazione del calore d'idratazione dei cementi pozzolanici con il metodo del calore di soluzione. Rio A., Baldass F.), Ind. ital. cemento., 1955, **25**, № 3, 59—63 (итал.)

Рассмотрены методы определения теплот гидратации цементов, применяемые в различных странах. И. С.

4561. **Основные вопросы исследований по цементу в 1954 г. Гашпар** (Az 1954. évi cementkutatások főbb kérdései. Gáspár Géza), Építőanyag, 1955, **7**, № 1, 16—21 (венг.)

Характеристика цементов, исследование свойств цементов, действие сульфатов на цементы, опыты по ускоренному воздействию паром и действие пластификаторов. П. Д.

4562. **Сульфатостойкость цементов, погруженных в агрессивный раствор в ранние сроки. Ташпулатов Ю. Т., Глекель Ф. Л.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 7, 25—30 (резюме узб.)

Исследовано влияние добавки глинита и трепела на стойкость портландцемента в 5% р-ра Na_2SO_4. Интенсивное связывание извести происходит только при большой величине добавки (40%) и в большей степени при глините, что объясняется наличием активного глинозема, способствующего образованию гидросульфоалюмината кальция (ГК). В присутствии трепела образование ГК замедляется. Кинетика образования гипса и ГК различна в зависимости от вида цемента. У цемента без добавки и с добавкой трепела в ГК связывается за сутки около половины всего кол-ва $CaSO_4$, а при добавке глинита — в основном вся масса $CaSO_4$. При более позднем погружении образцов в агрессивный р-р кол-во ГК увеличивается. Раннее погружение отрицательно сказывается для цемента без добавки и с 20%-ной добавкой. При 40%-ной добавке глинита или трепела образцы являются сульфатостойкими. Таким образом, основной причиной разрушения цемента без добавки и с недостаточным кол-вом добавки является быстрое образование ГК в присутствии большого кол-ва свободной извести. Е. Ш.

4563. **Изучение влияния повторного нагревания и охлаждения на прочность затвердевшего цементного камня. Нагаи, Танно, Асахара** (セメント硬化物の冷熱試驗. 永井彰一郎, 丹野直和, 淺原眞一), 窯業協會誌, Еге кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 703, 785—789 (япон.; резюме англ.)

В японских стандартах на электрич. изоляторы предусматривается испытание фарфоровых изоляторов по методу повторного нагревания и охлаждения. Приведены результаты испытаний затвердевшего цементного камня, причём цементное тесто приготовлялось без добавки и с добавкой порошка электрич. изолятора. Значительное уменьшение прочности цементного камня наблюдалось при нагревании образцов в водяной бане при 80—100° и незначительное при 40—50°. Уменьшение прочности образцов при нагревании их при высокой т-ре обусловлено изменением содержания кристаллизационной воды в гидратированных новообразованиях (x $CaO \cdot SiO_2 \cdot y$ H_2O, m $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$) затвердевшего цементного камня. П. З.

4564. **Об испытании зубоврачебных цементов. Абрамов Н. М., Карпенко Г. Б.**, Стоматология, 1955, № 4, 10—14

Сравнивается степень истираемости и растворимости различных зубоврачебных цементов, определявшаяся по потере в весе при испытании в полости рта и в жидких средах, приближающихся по составу к слюне. Указывается на целесообразность применения фосфат-цемента. Наибольшей стойкостью обладает силикат-цемент. Эркодонт-цемент занимает промежуточное положение между силикат-цементом и фосфат-цементом. Е. Ш.

4565. **К вопросу о шлако-портландцементах с высоким содержанием окиси магния. Шуман** (Einiges über Schlackenzemente mit hohen MgO-Gehalt. Schumann G.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 5, 171—173 (нем.; резюме англ., франц.)

Исследован шлак следующего состава (в %): SiO_2 27,5, Al_2O_3 12,5, Fe_2O_3 4,15, CaO 37,55, MgO 13,50, MnO 2,30, S 1,45, SO_3 0,46. Испытания по Ле-Шателье показали увеличение объема при холодной пробе в 5 *мм*, при горячей 1 *мм*, и при автоклавной 0,003%. По мнению Блондио при быстром охлаждении шлака водой исключается возможность образования периклаза. Допущение 10% содержания MgO в шлако-портландцементе одобряется рядом специалистов цементников в Англии, Бельгии и др. странах. Отмечается, что в прошлом ряд сооружений в США (в том числе мосты через р. Тенесси) строились на натуральных цементах, содержавших 13—15% MgO. Предлагается, чтобы в американские нормы были внесены изменения, допускающие содержание 15% MgO в шлаках и 10% MgO в шлако-портландцементе. Е. Ш.

4566. **Измерение пылеоседания на цементных заводах. Кноп** (Staubmengen-Messungen in Zementfabriken. Knop W.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, **5**, № 3, 72—75 (нем.)

Описаны приборы, применяемые для измерения кол-ва пыли на цементных заводах. Е. Ш.

4567. **О методике контроля черной сырьевой муки.** Оганджанова С. С., Зенцельская Е. А., Денисова А. Т., Цемент, 1953, № 6, 25—26

Определение кол-ва угля в сырьевой «черной муке» для автоматич. шахтных печей по методике Гипроцемента («Хим. и петрографич. контроль произ-ва цемента») дает завышенные результаты (1,2—1,8%) вследствие недоучета органич. примесей и конституционной воды в материале. В лаборатории Амвросиевского з-да установлено с учетом местных условий, что разница между потерей при прокаливании сырьевой муки без горючей части угля и рассчитанным по титру черной муки кол-вом CO_2 составляет ~1,3%. Н. Л.

4568. **Лёссы Чуйской впадины как сырье для цементной промышленности.** Вахрушев В. А., Рахматуллин Ф. А., Изв. Киргиз. фил. АН СССР, 1954, 3—13, 51—56

Предварительные лабор. испытания некоторых образцов лёссов указывают на возможность использования их в качестве сырья для произ-ва цемента. Из смеси обожженного при 750° лёсса и портландцемента в соотношении 70 : 30 получено гидравлич. вяжущее в-во, устойчивое в 5%-ном р-ре Na_2SO_4. Обожженный лёсс без добавки портландцемента не обладает вяжущими свойствами. П. З.

4569. **Совместный или раздельный помол.** Бирхельмер (Gemeinsame oder getrennte Vermahlung. Birthelmer Lothar), Silikattechnik, 1955, 6, № 2, 76—77 (нем.)

При совместном помоле сырья (известняк, глина, доменный шлак) наряду с измельчением достигается и интенсивное перемешивание компонентов, что особенно важно для получения клинкера высокого качества. При получении цемента из клинкера применяют сухой и мокрый помол, последний только при немедленном использовании цементного теста. При помоле портландцемента, учитывая незначительное содержание в нем гипса (2—5%), допускается совместный помол клинкера и гипса. При произ-ве шлако-портландцементов более целесообразно применять раздельный помол клинкера и шлаков с их последующим перемешиванием. Добавка гипса при раздельном помоле может быть произведена тремя способами: 1) путем одновременного помола клинкера с дробленым гипсом; 2) поступлением в смесительную мельницу гипса, предварительно размолотого в отдельной небольшой мельнице; 3) поступлением гипсового порошка со склада. Е. Ш.

4570. **О новом виде цемента на базе алунита Загликского месторождения.** Багбанлы И. Л., Зейналова Х. Л., Мирзоева Т. Р., Докл. АН АзССР, 1955, 11, № 4, 249—253 (резюме азерб.)

Предлагается новая схема комплексной переработки алунита с получением, в частности, одного из видов расширяющегося цемента. Глиноземистый остаток, полученный от неполного обжига алунита и содержащий 9,41% SiO_2, 30,98% Al_2O_3 и 26,48% SO_3, спекается совместно с известняком (соотношение 1 : 1) при т-ре 1250—1300° в течение 1,5 час. Свойства цемента: остаток на сите № 0085 9,6%; нормальная густота теста 37,5%; начало схватывания 30 мин., конец 35 мин.; выдерживает испытание на равномерность изменения в объеме; предел прочности р-ра через 3 суток при сжатии 293,4 *кг/см²*, при растяжении 25,6 *кг/см²*. Е. Ш.

4571. **О влиянии слюды на свойства цементных растворов.** Каллаунер, Канцлирж (Über die Wirkung von Glimmer auf die Eigenschaften von Zementmörteln. Kallauner Otakar, Kanclíř Edmund), Silikattechnik, 1955, 6, № 5, 203—205 (нем.)

Слюда, даже в небольших кол-вах, снижает прочность цементных р-ров. Влияние слюды зависит от ее крупности и кол-ва. Так, наличие 1% слюды крупностью 0,2—2 *мм* уже понижает прочность р-ра, а 5% — снижает прочность на 50%. Мелкие фракции слюды (<0,088 *мм*) снижают прочность р-ра при ее содержании в 5% и более. Е. Ш

4572. **Добавление пылевидных зол к цементу.** Фере, Венюа (De l'addition de quelques cendres volantes au ciment. Feret Louis, Venuat Michel), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, № 475, 87—98 (франц.; резюме англ.)

Изучены пуццоланич. свойства четырех образцов тонкомолотых зол электростанций. Образцы готовили на цементах двух типов, содержание золы в смеси составляло 20,40 и 60%. Для сравнения к цементу добавляли в тех же соотношениях молотый кварцевый песок, уд. поверхность которого по Блейну 3510 *см/г²*. При замене цемента золой до 30%, прочность образцов в 7-дневном возрасте уменьшается примерно на 30%, но с течением времени выравнивается и к 3—6 месяцам становится даже несколько выше прочности образцов на чистом цементе. Зола не оказывает заметного влияния на усадку образцов. И. С.

4573. **Влияние цементных поясов на капиллярный подсос кладки.** Кок (Der Einfluß des Zementrahmens auf die lotrechte Kapillarität der Mauern. Kok J.), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 22, 915—923 (нем.)

В Голландии, в районах с высоким уровнем грунтовых вод, 10 рядов кладки стен (а именно 5 рядов ниже уровня земли и 5 рядов выше) выкладываются из клинкера на плотном цементном р-ре. Приводятся результаты исследования капиллярности материалов. И. К.

4574. **Устранение недостатков, ухудшающих качество цемента.** Градский (Odstranění závad, které zhoršují jakost cementu. Hradský J.), Stavivo, 1955, 33, № 1, 17—22 (чеш.; резюме русс., нем.)

Описаны мероприятия по улучшению произ-ва цемента (обжиг, размол и порядок отбора проб). Е. С.

4575. **Пластичный шлаковый цемент.** Ресс, Ролек (Cement żużlowy plastyczny. Riess Henryk, Rolek Mieczysław), Cement. Wapno. Gips, 1954, 10, № 12, 253—259 (польск.)

Мокрый помол шлака позволяет полнее использовать его гидравлич. свойства; последние зависят от хим. состава и в меньшей степени — от способа грануляции. Гидравлич. активность в основном зависит от тонкости помола шлака, достигающей уд. поверхности 4000—4500 *см²/г* (по Блейну), что позволяет получить вяжущее марки 350—400. Твердение молотого шлака, затрудняющее его хранение, объясняется повышенной т-рой во время помола. Влияния хранения шлака на его активность установить не удалось. Пластичный шлаковый цемент с содержанием 20—30% портландцемента схватывается и твердеет медленнее, чем портландский и шлако-портландцемент. Е. С.

4576. **Защитные свойства цементов.** Артамонов В. С., Цемент, 1955, № 2, 9—13

Защитные свойства цементов и процесс коррозии стали в них изучались путем исследования изменения потенциалов стальных электродов, изменения электродных потенциалов и силы тока работающей пары, потери в весе и определения защитных свойств покрытий по результатам внешнего осмотра коррозионных повреждений, изменения силы тока в локальном элементе (в паре с цинковым электродом). Наибольшее отрицательное значение потенциала по абсолютной величине имеют электроды в расширяющемся и гипсо-глиноземистом цементах. Потенциал электродов в портландцементе и пуццолановом портландцементе сдвигается в положительную сторону. Таким образом защитные свойства портландцемента и пуццоланового портландцемента значительно выше, чем гипсо-глиноземистого и расширяющегося. Рекомендован ряд мероприятий по дополнительной защите металла от коррозии. Е. Ш.

4577. **Пути получения быстротвердеющего портландцемента. Дятлов И. П., Пагиева С. Ш.,** Цемент, 1956, № 3, 24—26

На Кувасайском цементном з-де был получен быстротвердеющий цемент двумя способами: 1) при КН = =0,90, содержании C_3S и C_3A, равным 63%, и при тонкости помола, соответствующей проходимости через сито № 0085 93—96%; 2) за счет увеличения удельной поверхности цемента путем добавления к цементу до 30% цементной пыли, улавливаемой электрофильтрами. Е. Ш.

4578. **Об ошибочной теории подбора состава бетона на мелких песках. Сизов В. П.,** Бетон и железобетон, 1955, № 3, 109—112

Анализируется предложенный И. А. Киреенко метод проектирования состава бетона на любых мелких песках. Указывается, что предложенные величины коэфф. смачивания значительно выше действительных физ величин; «универсальная» ф-ла для определения В/Ц неточна; экономия цемента достигается за счет резкого снижения прочности бетона; пользование предложенным методом приводит к значительному снижению прочности бетона по сравнению с общепринятым методом. Е. Ш.

4579. **Высокопрочный бетон на базе местных материалов (Ашхабадской области). Родов Г. С.,** Изв. АН ТуркмССР, 1955, № 1, 69—71

Для получения высокопрочных бетонов были применены горный (карбонатный) и каракумский пески, щебень крупностью 5—7 *мм*, полученный дроблением гравия из плотного известняка. В качестве вяжущего использован портландцемент марки «400». Предел прочности гравия в кубиках 5 × 5 × 5 *см* составлял от 700 до 1100 *кг/см²*. В/Ц изменялось от 0,28 до 0,60. Уплотнение бетонной смеси производилось вибрацией. Прочность кубов с ребром 10 *см* в возрасте 28 суток составляла от 663 до 250 *кг/см²*. Опыты указывают на активную роль крупного заполнителя в высокопрочном бетоне и также подтверждают возможность применения мелкозернистых каракумских песков для изготовления высокопрочных бетонов при относительно невысоком расходе цемента. П. З.

4580. **Вакуумированный бетон. Гуч** (Vacuum concrete. Gooch J. N.), Civil Engng and Public Works Rev., 1955, 50, № 586, 409—411 (англ.)

При выборе состава вакуумированного бетона следует учитывать, что при принятом исходном значении В/Ц прочность вакуумированного бетона будет на 25% выше прочности обычного бетона. В вакуумированном бетоне кол-во мелких частиц должно быть по возможности меньше. Величина вакуума зависит от размеров конструкции и от ряда технологич. факторов. Описываются приемы вакуумирования различных конструкций. Так, напр., плиты толщиной 40 *см* вибрируются и вакуумируются в два приема на половину высоты в каждый прием. П. З.

4581. **По вопросу о термическом расширении составляющих бетона. Блом** (What about «Thermal Compatibility»? Bloem Delmar L.), Cement, Lime and Gravel., 1955, 29, № 9, 465—471 (англ.)

Дискуссионная статья о возможности разрушения бетона от воздействия мороза, вследствие различных термич. коэфф. расширения крупного заполнителя и р ра. Автор считает маловероятным разрушение бетона вследствие различных термич. коэфф. расширения материалов. П. З.

4582. **О выборе морозостойких цементов и бетонов для гидротехнических сооружений. Горчаков Г. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та цемент. пром-сти, 1954, № 8, 50—115

Описаны результаты исследования морозостойкости бетонов в лабор. и естественных условиях. Бетоны изготовлялись на сульфатостойком, безалюминатном, белитовом и высококремнеземистом портландцементах. В качестве заполнителей применялись мелкие пески, известковый и гранитный щебень. Изучалось влияние добавок гидрофобных и гидрофильных поверхностно-активных в-в на морозостойкость бетонов. Число циклов замораживания и оттаивания при испытании превышало 500 Испытание в естественных условиях производилось в течение двух лет. Бетон для этих испытаний изготовляли на шести цементах. Расход цемента составлял 322—446 *кг/м³*, В/Ц = 0,50—0,55. Наиболее благоприятные результаты получены для бетона на белитовом портландцементе. Изучалось влияние кол-ва воды затворения и расхода цемента на морозостойкость бетона. Бетонные образцы изготовляли с расходом цемента 285 *кг/м³*, расход воды менялся в пределах 140—220 *л/м³*. 240 циклов замораживания и оттаивания не уменьшили прочности и не изменили внешнего вида образцов с расходом воды 140—170 *л/м³*. Изучая влияние расхода цемента в пределах 246—387 *кг/м³*, оставляли неизменным (190 *л/м³*) расход воды. После 240 циклов замораживания и оттаивания образцы бетон с В/Ц = 0,49—0,53 не имели заметных разрушений. На основании результатов исследования рекомендуется бетон для особо суровых условий службы, выдерживающий ⩾1000 циклов замораживания и оттаивания. И. С.

4583. **Влияние физических факторов на долговечность гидротехнического бетона. Стольников В. В.,** В сб.: Коррозия бетона и меры борьбы с ней, М., Изд-во АН СССР, 1954, 52—62

Долговечность бетона (Б), т. е. стойкость против агрессивных вод и мороза, зависит от состава цемента и колл. структуры цементного камня (ЦК) и Б и от коэфф. фильтрации воды, а не от прочности Б. Кол-во дефектов структуры должно быть миним. как в зоне контакта ЦК с заполнителями, так и в самом ЦК. Перемещение воды в Б увеличивает структурные недостатки в местах с наименьшей сопротивляемостью. Так, малая морозостойкость Б объясняется в ряде случаев его повышенным водонасыщением и пептизирующим влиянием воды на кристаллы гидроалюминатов, легко расщепляющихся по плоскостям спайности. Капиллярный подсос, приводящий к одностороннему попеременному увлажнению и высыханию Б, обусловливает появление значительных знакопеременных усилий и поверхностной трещиноватости. ЦК обычно находится в напряженном состоянии вследствие явлений контракции и неравномерного распределения в массиве Б т-ры и влажности. Это обусловливает появление в отдельных местах ЦК микрощелей и последующее понижение прочности Б. Наиболее эффективным способом уменьшения водопроницаемости Б и, следовательно, повышения его стойкости, является предотвращение образования сети капилляров седиментационного происхождения в зоне контакта ЦК с заполнителями. Размер этих капилляров (50—100 μ и более) значительно превышает размер капилляров ЦК (1—25 μ), что облегчает проникновение воды в Б. Отмечается положительное влияние на морозостойкость добавок, в частности поверхностно-активных, уменьшающих расслоение цементной пасты и р-ра. Рассматривается влияние мелкозернистых песков, в частности барханных, на физ.-мех. свойства Б и возможность нейтр-ции их отрицат. влияния введением гидрофилизующих и гидрофобизующих поверхностно-активных добавок. Е. Ш.

4584. **Бетонирование «холодным бетоном» и распалубка в зимнее время. Симеонов** (Бетониране със «студен бетон» и декофриране през зимата. Симеонов Н.), Техника (София), 1955, 4, № 1, 13—15 (болг.)

Изложение советского опыта по зимнему бетонированию с применением р-ров $CaCl_2$ и NaCl. Е. С.

4585. **Влияние добавки поверхностно-активных веществ на некоторые физико-технические свойства цементного раствора. Решетников М. А., Евфимовский И. В.,** В сб.: Коррозия бетона и меры борьбы с ней, М., Изд-во АН СССР, 1954, 208—217

Изучалась кинетика всасывания воды пластифицированными строительными р-рами и разрабатывался метод ее измерения. Исследовалось всасывание воды р-рами состава 1 : 3 пластичной консистенции (подвижность 79—85 *мм*). Пластифицирующие добавки (мылонафт и жидкий концентрат сульфитно-спиртовой барды) вводили в кол-ве 0,1—0,5% от веса цемента. До испытания образцы твердели на воздухе. Установлено, что введение в строительный р-р мылонафта вызывает уменьшение константы всасывания, а сульфитно-спиртовой барды — увеличение этой константы. Автор рассматривает увеличение константы всасывания как следствие ухудшения структуры затвердевшего р-ра. Изучалось также влияние содержания добавок на изменение пористости цементного р-ра. Наблюдаемое сравнительно малое водопоглощение свидетельствует о том, что в строительных р-рах при испытании на водопоглощение остается много капиллярного воздуха, не вытесненного водой. Капиллярный воздух, создавая «воздушные мешки» в порах материала, обусловливает ложный эффект увеличения водонепроницаемости и коррозионной стойкости под влиянием поверхностно-активных добавок. При длительной службе бетона в подводных гидротехнич. сооружениях неизбежно должно установиться термодинамич. равновесие системы атмосферный воздух — вода — капиллярная вода — капиллярный воздух. Так как в рассматриваемой системе давление капиллярного воздуха больше атмосферного, то имеющийся в системе капиллярный воздух будет постепенно растворяться. Высказано предположение, что введение рассмотренных поверхностно-активных воздухововлекающих в-в в строительный р-р и бетон, предназначенный для длительной службы на границе раздела вода — бетон — вода или вода — бетон — грунт, может снизить долговечность гидротехнич. сооружения. И. С.

4586. **Исследование влияния воздухововлекающих добавок. Кокубу** (各種 AE 材の使用方法に關する研究, 國分正胤), 土木學會論文集, Добоку гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Civil Engrs, 1955, № 23, 1—19 (япон.; резюме англ.)

В бетон вводились 5 различных добавок, обычно применяемых в Японии — винсол, Protex, Darex, Spuma и Pozzolith. Для первых 4 добавок желаемые свойства бетона достигаются при одинаковом содержании вовлекаемого ими в бетон воздуха, но кол-во вводимых добавок различно. Воздухововлекающая добавка Pozzolith наиболее целесообразна при бетонировании больших массивов. П. З.

4587. **Расчет бетонных смесей. Фултон** (The design of concrete mixes. Fulton F. S.), J. Afric. Engr, 1955, 45, № 441, 34—39, 41 (англ.)

Расчет бетонных смесей должен обеспечить выбор наиболее экономичного состава, удовлетворяющего требованиям удобоформуемости и прочности. Выбор В/Ц может быть произведен либо по графику $R_б = f$ (Ц/В), либо на основании опытов, проведенных на конкретных материалах. Для работы назначается В/Ц, обеспечивающее получение прочности бетона на 35 *кг/см²* более требуемой марки. Выбор расхода цемента производится по приведенным в таблице данным для разных значений В/Ц, рассчитанным на максим. крупность заполнителя 19 *мм*. При использовании более крупного заполнителя даны рекомендации по уменьшению расхода цемента. Выбор соотношения между мелким и крупным заполнителем рекомендуется производить также по данным таблицы с учетом максим. размера крупного заполнителя. Приведены примеры расчета бетонных смесей. П. З.

4588. **Некоторые вопросы производства автоклавного ячеистого бетона. Кудряшев И. Т.,** Строит. пром-сть, 1955, № 8, 26—28

При сравнении структур пенобетона и газобетона указывается на ряд недостатков последнего. Отмечается необходимость выдерживания отформованных изделий до запарки и ускорения твердения массы на воздухе, желательность увеличения тонкости помола песка с применением мокрого измельчения и введения интенсификаторов твердения, целесообразность повышения рабочего давления в автоклавах до 12—16 *ати* и увеличения их размеров, а также необходимость установки вакуумнасосов для создания разрежения внутри автоклавов и целесообразность калибровки изделий. Е. Ш.

4589. **Легкие и ячеистые бетоны автоклавного твердения для крупноразмерных изделий. Туркин В. С.,** Строит. пром-сть, 1955, № 8, 29—32

Кратко описаны различные ячеистые и легкие бетоны с указанием объектов их использования. Е. Ш.

4590. **Проектирование состава гидротехнического бетона. Атанасов** (Проектиране състава на хидротехническия бетон. Атанасов Трошан). Электроэнергия, 1955, № 5, 11—17 (болг.)

Приводятся требования к исходным материалам и бетону и описывается подбор состава гидротехнич. бетона по методике, принятой в СССР. Е. Ш.

4591. **Опыт применения «холодного» бетона. Путяков К. П.,** Бетон и железобетон, 1955, № 4, 145—147

Описывается опыт изготовления в зимнее время бетонных конструкций марок 90—140. При приготовлении бетонной смеси вводится р-р поваренной соли в кол-ве 7—10% от воды затворения (в пересчете на сухую соль). После окончания укладки поверхность бетона закрывалась на 1—2 суток слоем опилок или песка. Твердение бетона происходит медленно: в 30-суточном возрасте прочность образцов составляла 33—40% от марки бетона и в 90-суточном 65—80%. Е. Ш.

4592. **Огнеупорная бетонная футеровка в печах для обжига. Янкелев Л. Ф.,** Строит. пром-сть, 1955, № 5, 46—47

Описаны конструктивные особенности футеровки печи, предусматривающие соединения огнеупорной футеровки с кладкой из обычного глиняного кирпича. Указано, в каких случаях целесообразно применять блоки из огнеупорного бетона или монолитного армированного огнеупорного бетона и какие необходимо проводить особые мероприятия при использовании армированных блоков. Приведены данные о составе огнеупорного бетона, укладке его, твердении и сушке. П. З.

4593. **Производство глазурованных легкобетонных камней.—** (Glazed lightweight block now being produced.—), Brick and Clay Rec., 1954, 25, № 1, 62—63, 102 англ.)

Бетонные камни на легком заполнителе после пропаривания покрывают промежуточным слоем глазури. Для этого лицевая поверхность камня сперва посыпается глазурным порошком, который разравнивается и вдавливается спец. прибором, и затем в распылительной камере обрызгивается жидкой глазурной массой. Камни после этого поступают в туннельную печь, где происходит обжиг глазури при 627—649°, затем на промежуточный слой наносят посредством разбрызгивания отделочный цветной слой жидкой глазурной массы (эмали) и камни вторично подвергаются обжигу. И. К.

4594. **Повышение водонепроницаемости, механической прочности, морозостойкости и стойкости бетона к агрессивным средам.** **Корниенко М. А., Сергеева В. С., Полтавцева А. И.,** Тр. Харьковск. инж.-строит. ин-та, 1955, № 4 183—192

Предлагается повышение качества бетонных изделий путем нанесения защитно-изоляционной пленки из перхлорвиниловой смолы; пропитки р-ром перхлорвиниловой смолы в дихлорэтане или водн. р-ром карбамидной смолы; затворения бетонной смеси на водн. р-ре карбамидной смолы. Е. Ш.

4595. **К вопросу о водонепроницаемости бетона в тоннелестроении.** **Голубков А. И.,** Бетон и железобетон, 1955, № 4, 147—148

Абсолютная водонепроницаемость (В) бетона не может быть достигнута, вследствие неизбежной пористости бетона. Однако практич. степень В в условиях тоннелестроения вполне удовлетворяет требованиям гидроизоляции. Достаточная В может быть обеспечена при совместном введении оптимального кол-ва фракции песка $<0{,}15$ *мм* (в условиях опытов $\sim 20\%$) и хим. ускорителей твердения при расходе цемента $\leqslant 350$ *кг/м*^{3} бетона. В случае введения ускорителей твердения отмечается наличие высокой В также и пропаренного бетона. Е.Ш.

4596. **Исследование отвальных доменных шлаков как заполнителей жароупорного бетона.** **Некрасов К Д., Оямаа Э. Г.,** Науч. сообщение Центр. н.-и. ин-та пром. сооружений, 1955, № 19, 54

Описываются результаты исследования отвальных доменных шлаков как заполнителей жароупорного бетона (ЖБ) при длительном воздействии высоких т-р. Приведены характеристики жароупорных свойств цементного камня и физ.-мех. свойств ЖБ. Указаны оптимальные составы и условия применения ЖБ на керченском, магнитогорском и днепродзержинском шлаках. Е. Ш.

4597. **Экспериментальное исследование влияния воздуха в порах бетонных образцов на их водопроницаемость.** **Вербецкий Г. П.,** Изв. Тбилис. н.-и. ин-та сооруж. и гидроэнергетики, 1954, 7, 57—76

Установлено, что значительные колебания значений коэфф. фильтрации отдельных образцов объясняются главным образом присутствием воздуха в порах бетона. Водопроницаемость образцов, содержащих воздух в порах, повышена. Чем выше степень насыщения образцов водой, тем больше их коэфф. фильтрации. Для получения устойчивых и сравнимых результатов необходимо, чтобы при испытании на водопроницаемость степень насыщения образцов была одинакова и практически равна полному насыщению. Испытание образцов необходимо производить на приборах, в которых исключена или затруднена возможность дополнительного растворения газов в воде. Для заправки прибора пригодна водопроводная вода при продолжительности испытания образцов не свыше одного месяца. В случае проведения спец. опытов, в особенности при изучении процессов самоуплотнения бетона, необходимо применять дезаэрированную воду. И. С.

4598. **Применение хлористого кальция в бетонных смесях.** **Лёнрот** (Kalsiumkloridin käyttö betoniseoksissa. Lönnroth A. B.), Rakennustaito, 1955, **50**, № 2, 28—30 (фин.)

Приводятся результаты опытов по применению в бетонных смесях $CaCl_2$ в кол-ве 2% от веса цемента. Бетон с $CaCl_2$ схватывается быстрее, особенно при низкой т-ре. Через 3—5 лет прочность бетона на сжатие оказалась на 6—11% выше, пластичность бетонной смеси с $CaCl_2$ увеличилась, плотность возросла, сопротивление истиранию увеличилось в 2 раза. В железобетонных сооружениях через 4 года не обнаружено ржавчины. М. Т.

4599. **Морозостойкость бетона и его заполнителей.** **Миронов С. А.** В сб.: Коррозия бетона и меры борьбы с ней, М., Изд-во АН СССР, 1954, 74—85

Описаны результаты длительных испытаний на морозостойкость бетонов и крупных заполнителей. Бетон изготовляли на цементах различного минералогич. состава. В качестве крупного заполнителя применяли известняки и доломиты. Бетонные образцы испытывали на морозостойкость (25—600 циклов) в возрасте 7—300 дней. Изучалось также влияние на морозостойкость бетона различных тонкомолотых добавок, $CaCl_2$ и различных режимов твердения бетона. Из цементов наиболее морозостойким оказался портландцемент и наименее стойким — гипсо-шлаковый цемент. Морозостойкими были не только бетоны на щебне из изверженных пород, но и бетоны на щебне из плотных и доломитизированных известняков, имеющих водопоглощение до 4—5%. Добавка 2% $CaCl_2$ увеличивает морозостойкость бетона. Бетон на портландцементе после пропаривания или автоклавирования обладает высокой морозостойкостью. Испытание гидротехнич. бетона на морозостойкость должно продолжаться до полного разрушения образцов и, во всяком случае, не менее чем до 200 циклов замораживания и оттаивания. И. С.

4600. **Распространение влаги в бетоне.** **Бертранди, Кезерг, Меригу** (Mouvement de l'humidité dans les mortiers. Bertrandy R., Caizergues R., Mérigoux R.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 68s—69s (франц.)

Распространение влаги в бетоне изучалось путем периодич. измерения электрич. сопротивления бетона в нескольких точках, с отсчетом времени, прошедшего с начала пропитывания бетона водой под давлением. Для этой цели в блок бетона был заделан фланец для подачи воды под давлением и три пары медных электродов. Каждая пара электродов располагалась на определенном, постепенно увеличивающемся расстоянии от того торца бетона, откуда подавалась вода. Между электродами одноименной пары расстояние составляло 10 *мм*. Определение электрич. сопротивления осуществлялось путем кратковременного подведения напряжения к каждой паре электродов и измерения тока, проходящего по бетону через 10-*мм* зазоры. По показаниям гальванометра определялось сопротивление бетона. По мере проникновения в бетон влаги проводимость данного участка бетона постепенно увеличивается и достигает максимума, когда бетон полностью насыщен влагой. Чем больше расстояние каждой пары электродов от места подачи воды, тем позднее происходит увеличение проводимости, что служит мерой, определяющей скорость распространения влаги. Приведены результаты проведенных определений для бетонов двух марок. Измерения производились через 7 и 28 суток после формования бетона. В. З.

4601. **О сцеплении с бетоном оцинкованной и черной круглой стали.** **Бродбек** (Über die Haftfestigkeit von verzinkten und schwarzen Rundeisen in Beton. Brodbeck M.), Schweiz Bauzeitung, 1954, **72**, № 18, 256—257 (нем.)

В результате хим. взаимодействия цинка с клинкерными минералами оцинкованная сталь значительно лучше сцепляется с бетоном, чем черная. С уменьшением диаметра стали эффект оцинковки возрастает. Е. Ш.

4602. **Исследование причин внезапного обрыва высокопрочной стальной арматурной проволоки, примененной в параболических железобетонных фермах.** **Бельш** (Recherche des causes de la rupture spontanée des fils d'acier a haute résistance utilisés comme tirants dans des portiques en béton armé, a traverse

parabolique. Belche L.), Precontrainte, 1954, 4, № 2, 65—75 (франц.)

Исследовали образцы 7-*мм* проволоки, взятой из затяжек железобетонных ферм с предварительно напряженной арматурой, в которых на протяжении нескольких недель произошло три случая внезапного обрыва арматуры. Оказалось, что применялась проволока двух типов, отличающаяся по хим. составу и структуре: закаленная из кремне-марганцовистой стали и холоднотянутая из высокоуглеродистой стали. Оборвавшаяся проволока относится к первому типу и содержит (в %): C 0,65, Mn 0,65, Si 1,50, S 0,02 и P 0,04. Характер трещин приводит к выводу о влиянии атмосферной коррозии вследствие недостаточной толщины защитного слоя бетона, наличии поверхностных дефектов и возникновении повышенных напряжений на растяжение в частях затяжек, где проволока огибала конец ферм. Исследование высокоуглеродистой проволоки показало ее полную сохранность. И. С.

4603. Поточное производство железобетонных настилов перекрытий. Левин С. Л., Бетон и железобетон, 1955, № 4, 143—145

Описывается агрегатно-поточная схема произ-ва длинномерных ребристых настилов и иных ребристых элементов, осуществленная на одном из ленинградских з-дов железобетонных изделий. Приведены рекомендации по конструированию металлич. форм. Е. Ш.

4604. Предварительно напряженный железобетон в промышленном строительстве Польши. Кусь Станислав, Зелинский Зенон, Бетон и железобетон, 1955, № 4, 149—150

Описываются отдельные виды предварительно напряженных железобетонных конструкций, изготовляемых в Польше, и приводятся характеристики применяемых сталей и бетонов. Е. Ш.

4605. Некоторые вопросы технологии заводского производства сборного железобетона. Балатьев П., Строит. материалы, 1955, № 6, 12—15

Обзорная статья, посвященная новейшим результатам научно-исследовательских работ в области технологии сборного железобетона. Е. Ш.

4606. Сравнительное исследование методов пропаривания и электропрогрева бетона и стыков железобетонных балок. Саталкин А. В., Сб. Ленингр. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1955, вып. 148, 149—179

Приводятся результаты параллельных исследований по пропариванию и электропрогреву бетона как при лабор. испытаниях образцов, так и при испытании моделей стыков сборных железобетонных подкрановых балок. В лабор. условиях исследовалось влияние на прочность бетона и величину сцепления арматуры с бетоном интенсивности и начала прогрева при разных т-рах, увлажнения бетона в процессе электропрогрева, условий охлаждений бетона после электропрогрева и пропаривания. При испытании железобетонных балок сравнивались два типа стыков: стыки в нахлестку и сварные стыки. Опыты показали, что потенциальные возможности способа пропаривания больше, чем способа электропрогрева, ибо у последнего имеется один существенный недостаток – неизбежность испарения воды и опасность высушивания бетона, не считая, безусловно, большей неоднородности температурного режима бетона в разных частях конструкции. Данные опытов по прогреву стыков показывают, что если при изготовлении конструкций применяется пропаривание, целесообразно пропаривать и стыки. Если же все сборные конструкции изготовляются на строительстве с применением электропрогрева, то и для прогрева стыков целесообразно применить также электропрогрев. Б. З.

4607 К. Огнеупорные строительные материалы. Преславский (Огнеупорни строителни материали. Преславски Недко. София, Наука и изкуство, 1954, 180 стр., 5.40 лв.) (болг.)

4608 К. Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов (Учеб. для инж.-строит. ин-тов и фак.). Воробьев В. А. М., Промстройиздат, 1955, 296 стр. с илл., 7 р. 80 к.

4609 К. Технология производства кварцевых пластин. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955, 195 стр. с илл., 7 р. 25 к.

4610 Д. Исследование структуры и свойств металлокерамических композиций на основе серебра и окиси кадмия для электрических контактов. Мелашенко И. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Н.-и. ин-т М-ва электротехн. пром-сти СССР, М., 1955

4611 Д. Структурно-механические свойства узбекистанского керамического сырья. Еременко В. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т сооруж. АН УзССР, Ташкент, 1955

4612 Д. Некоторые особенности поверхностного разрушения бетона в условиях континентального сухого и жаркого климата. Невский В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1955

4613 Д. Новые строительные характеристики битумов и цементов по структурно-механическим свойствам. Михайлов Н. В. Автореф. дисс. докт. техн. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

4614 Д. Самоуплотнение цементов при твердении и его количественная характеристика. Куницкий Л. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т сооруж. АН УзССР, Ташкент, 1955

4615 П. Стекло, поглощающее ультрафиолетовые лучи. Барнс, Фрейзер (Glass. Barnes Robert Bowling, Fraser Walter A.) [American Optical Co.]. Пат. США 2676109, 20.04.54

Стекло, поглощающее УФ-лучи и имеющее нейтр. окраску, состоит из 14—20% щел. окислов, 60—72% кремнезема, 9—11% окиси кальция, до 0,4% окиси меди и некоторого кол-ва поглощающего УФ-лучи окисла, который берется из группы, состоящей из окиси ванадия, окиси церия или их смесей. Вместе с красителем, взятым из группы окислов марганца, никеля, кобальта или их смеси, получается при добавке окиси меди стекло со следующей характеристикой пропускаемости (при толщине 6 *мм*): для 400 *мμ* 45—70%, для 500 *мμ* 58—76%, для 600 *мμ* 50—71% для 700 *мμ* 67—80%, а для излучения с длиной волны меньше 360 *мμ* не более 13%. Содержание отдельных окислов в стекле (в %): окиси ванадия $\leqslant$0,15, окиси церия $\leqslant$5,0, окиси марганца $\leqslant$1,4, окиси никеля $\leqslant$0,01, окиси кобальта $\leqslant$0,003; окиси серебра $\leqslant$0,3. С. И.

4616 П. Оптические стекла. Де-Паолис (Optical glass. DePaolis Paul F.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 493137, 26.05.53

Патентуются следующие составы оптич. стекол: 1. Стекло с показателем преломления n_d 1,62—1,70 и числом Аббе 53—60 состоит из 40—56% стеклообразующих окислов, в том числе не менее 36% B_2O_3, остальные же из группы Al_2O_3, BeO и SiO_2; 25—45% окислов редких металлов из группы La_2O_3, ThO_2 и Ta_2O_5, в том числе не менее 19% La_2O_3 и 5% ThO_2; 13—25% окислов других металлов. 2. Стекло с показателем преломления n_d 1,63—1,68 и числом Аббе 53—57 состоит из 45—56% стеклообразующих окислов, в том числе не менее 36% B_2O_3 и 10% Al_2O_3; более 40% окислов La, Th и Ta, в том числе более 25% La_2O_3; не более 15% окислов двухвалентных металлов. 3. Стекло с показателем преломления n_d 1,62—1,65 и числом Аббе 55—60 состоит из

45—55% стеклообразующих окислов, в том числе 35% B_2O_3 и 5% BeO; 25—30% (La_2O_3 + ThO_2), в том числе 20% La_2O_3; 25% окислов двухвалентных металлов. С. И.

4617 П. Способ получения фтористого стекла. Сунь Гуань-хань (Method of making fluorine glass Sun Kuan-Han) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 502892, 25.05.54

Метод избежания заглушения стекол, состоящих из фторидов, заключается в добавлении к расплаву шихты пятихлористого или пятифтористого фосфора в кол-ве 0,5—5,0%. Фтористые стекла содержат: MgF_2 один из фторидов Ca, Ba или Sr, а также один из фторидов La,Ce, Th, фторид Al, фторид Be и указанное кол-во галоидного фосфора. Н. П.

4618 П. Фторо-фосфатные стекла. Сунь Гуань-хань (Fluophosphate glass. Sun Kuan-Han) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 507137, 9.11.54

Фторо-фосфатные оптич. стекла, имеющие высокую стойкость к плавиковой к-те, получают из шихты (в % по весу): метафосфата алюминия 19—40, фтористого магния 0,3—0,4, фтористого кальция 0,5—14,0, фтористого цинка 0,3—1,0, фтористого стронция 0,3—0,7, фтористого бария 31—57,1, фтористого лантана 0,5—3,0. Н. П.

4619 П. Способ производства стеклянного волокна. Лабино (Method for producing glass fibers and bonded mat. Labino Dominick) [Glass Fibers, Inc.]. Пат. США 2663903, 29.12.53

Способ получения штапельного стекловолокна, свободного от «слезок», заключается в том, что большое кол-во концов нитей стекловолокна подается в струю газа с высокой т-рой. Концы волокон расплавляются и увлекаются с большой скоростью, превращаясь в штапельное волокно равномерной тонины. Газовая струя содержит от 1 до 4 об.% CO для обеспечения восстановительной среды. С. И.

4620 П. Способ приготовления керамической пасты. Шенель (Procédé de préparation de pâte céramique. Chenel Emile) [Manufacture de Carrelages Céramiques]. Франц. пат. 1030926, 15.06.53 [Ind. céramique, 1953, № 446, 23D (франц.)]

До составления окончательной композиции приготовляют отдельно, с одной стороны, возможно более густое тесто, содержащее наиболее жирные составные части, с другой стороны, порошок, содержащий наиболее тощие компоненты; затем смешивают это тесто с порошком для получения, без прохождения через фильтрпресс, плиток требуемого состава. С. И.

4621 П. Высокая диэлектрическая проницаемость диэлектрических материалов. Рашман, Страйвенс (High permittivity dielectric material. Rushman Douglas F., Strivens Maurice A.) [Philips Lamps Ltd]. Канад. пат. 507817, 30.11.54

При изготовлении смешанных мета-титановых диэлектрич. материалов, в которых средний ат. вес металлов превышает 130, состоит из совместного осаждения по крайней мере двух металлич. окислов (или соединений, которые при термич. обработке дают эти окислы) из р-ров растворимых солей соответствующих металлов, перемешивание смеси металлич. окислов (или эквивалентных соединений), полученных таким путем с двуокисью титана, и, наконец, обжиг смеси. Смесь металлич. окислов и двуокиси титана предварительно обжигается до т-ры, достаточной для получения мета-титаната металла, затем предварительно обожженный продукт размалывается и подвергается окончательному обжигу. Смесь можно составлять из мета-титаната бария как основного материала с одним или более мета-титанатами Ca, Sr, Pb, Zn, Cd и Mg; обжиг производится при т-ре между 1000° и 1400°. Способ изготовления смешанных мета-титанатовых диэлектрич. материалов, в которых средний ат. вес металлов превышает 130, состоит из совместного осаждения карбонатов Ba и Sr, превращения этих карбонатов в соответствующие окислы, добавления двуокиси титана к смеси окислов Ba и Sr и обжига смеси до т-ры примерно 1250° до образования смешанного Ba-Sr мета-титаната. Г. М.

4622 П. Спекшиеся титановые массы. Биллинг, Меррей (Sintered titania masses. Billing J. F., Murray P.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 713527, 11.08.54 [Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, 54, № 1, A12—A13 (англ.)]

Плотная масса TiO_2 с добавками до 2% флюса спекается при 1500° в среде O_2 и охлаждается до 1200° в этой же среде. Подходящий флюс — вайомингский бентонит, также может быть добавлен воск. Пористость спекшейся массы <5%. В. Р.

4623 П. Способ изготовления синтетической, расщепляемой с большой поверхностью слюды особо пригодной для получения неорганических изоляционных материалов (Verfahren zur Herstellung eines großflächigen, spaltbaren, insbesondere für die Gewinnung von anorganischen Isolierstoffen geeigneten synthetischen Glimmers) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ГФР 907886, 29.03.54 [Glastechn. Ber., 1954, 27, № 4, P19 (нем.)]

Синтетическая слюда получается из расплава фторосиликата K с соединениями Mg или Ca и Al и SiO_2, в котором двух и трехвалентные металлы находятся в молекулярном соотношении 4 : 1, причем F_2 как минерализатор вводится исключительно в форме фторосиликата K. С. Т.

4624 П. Способ покрытия поверхностей слоем мелкого порошка. Томсон-Андерсон, Уорд (Verfahren zum Verkleiden von Flächen mit einer anhaftenden Schicht eines feinen Pulvers. Thomson-Anderson James, Ward Harold Francis) [British Thomson-Houston Co. Ltd]. Пат. ГФР 876059, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9829—9830 (нем.)]

Патентуется способ нанесения покрытий из порошкообразных флуоресцентных материалов (ФМ) на стекло и т. п. путем одновременного осаждения порошка ФМ и связующего в виде суспензии. Напр., катодную трубку заливают CH_3OH и в него вводят суспензию состава (в *см*³): колл. SiO_2 10 (может быть заменена р-ром силиката или фосфата щел. металла с добавкой $CaSO_4$ или бората Ca); CH_3OH 40; ФМ 0,7; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 5. Полученная суспензия имеет конц-ию 0,01 *г/см*³. В течение 3 час. суспензия осаждается на стекло, затем жидкость сливают, полученный слой сушат и прокаливают. Б. З.

4625 П. Приготовление металлокерамических изделий. Хаузер (Verfahren zur Herstellung metallkeramischer Formkörper. Hauser Max). Пат ГФР 880213, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4711 (нем.)]

Приготовляется пластичная масса из порошкообразного металла, окиси металла или руды и гидрата силиката. Для удаления воды из гидрата и для восстановления образовавшейся окиси отформованное из массы изделие нагревается в восстановительной среде и затем т-ра поднимается до желаемой степени спекания. С. Т.

4626 П. Способ изготовления металлокерамических прессованных изделий из порошка мягкого железа с частицами шарообразной формы. Незер (Verfahren zur Herstellung von metallkeramischen Preßkörpern aus kugelförmigem Weicheisenpulver. Naeser Gerhard) [Mannesmann A.-G]. Пат. ГФР

897712, 23.11.53 [Stahl und Eisen, 1954, **74**, № 16, 1027 (нем.)]

При электролизе солей Fe при высокой плотности тока на катоде отлагается тонкодисперсный порошок Fe с частицами шарообразной формы, который хорошо прессуется. С. Т.

4627 П. **Высокотемпературная печь для обжига в окислительной или нейтральной среде** (Four à haute température à atmosphère de cuisson oxydante ou neutre) [Cie Gle de Télégraphie Sans Fil.]. Франц. пат. 1081173, 16.12.54 [Ind. céram., 1955, № 461, d 4 (франц.)]

Печь для обжига на 1400—1800° и выше характеризуется применением вольфрамовых нагревательных элементов, заключенных в плотные огнеупорные кожухи с восстановительной газовой средой. Газовая среда печи может быть окислительной или нейтральной. С. Т.

4628 П. **Материал из кремний-карбидных масс для турбинных лопаточек** (Werkstoff aus Siliciumcarbidmassen für Turbinenschaufeln) [Gerb. Böhler und Co. A.-G.]. Пат. ГФР 897220, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4012 (нем.)]

Применяется кремний-карбидная масса, которая в качестве связующего не содержит алюмосиликата. Напр., такую массу готовят из смеси (в %): SiC 90, кремнекислоты 8 и извести 2, которая после обжига в пределах 1300—1400° дает прочно спекшуюся массу, которая только при высоких т-рах склонна к размягчению. Эта масса пригодна для турбинных лопаток. С. Т.

4629 П. **Приготовление керамических шликеров, особенно шликеров из окисных масс. Миквиц** (Aufbereitung von keramischen Schlickern, insbesondere von Oxydmassenschlickern. Mickwitz Alexander v.) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ГФР 897067, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4012 (нем.)]

Для пептизации окисных шликеров применяется H_2SO_4, при этом содержащийся как примесь в глиноземе алюминат Na переходит в Na_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$, которые при последующем обжиге разлагаются. Na_2SO_4 образует опять алюминат Na, который как малая примесь к глинозему не улетучивается даже при т-рах ~1800°, и продукты сублимации в незначительном кол-ве могут образоваться только при более высоких т-рах. Сернокислотный шликер обладает лучшими литейными свойствами. С. Т.

4630 П. **Огнеупорные керамические изделия. Лукс** (Feuerfester keramischer Formkörper. Lux Elisabeth) [Heinrich Koppers Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат. ГФР 905237, 1.03.54 [Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 5, P14 (нем.)]

Огнеупорные керамич. изделия с высокой термостойкостью состоят из содержащих кварцевое стекло керамич. масс, в которые входят примерно 60—70% измельченного расплавленного кварца или т. п. с величиной зерен ~3 *мм*, формующиеся в смеси с мало изменяющейся в объеме связкой, напр. кислой глиной, с добавкой воды, высушиваются и обжигаются при сравнительно низкой т-ре. Г. М.

4631 П. **Литые огнеупорные изделия. Фулчер, Филд** (Aus dem Schmelzfluß gegossenes feuerfestes Erzeugnis. Fulcher Gordon S., Field Theodore E.) [L'Electro-Réfractaire Société Anonyme]. Пат. ГФР 897222, 19.11.54 [Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 1, P3 (нем.)]

Литые огнеупорные изделия состоят главным образом из кристаллич. ZrO_2, которая входит в основную массу, состоящую из щел., щел.-зем. окислов, SiO_2 или их смеси, и содержащую Al_2O_3 в качестве примеси. Г. М.

4632 П. **Вакуумплотные твердоспаянные соединения керамики с металлом. Добке** (Vakuumdichte hartgelötete Verbindung von Keramikteilen mit Metallteilen. Dobke Günther) [Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.]. Пат. ГФР 904158, 15.02.54 [Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 5, P13 (нем.)]

Вакуумплотные твердоспаянные соединения керамич. деталей с металлич. осуществляются посредством промежуточного слоя из низших окислов тяжелых металлов VII и VIII групп периодической системы, напр. из закисей Mn, Fe, Co, Ni и других. Г. М.

4633 П. **Производство огнеупорных боридов металлов. Купер** (Manufacture of refractory metal borides. Cooper Hugh S.) [Walter M. Weil] Пат. США 2678870, 18.05.54

Метод изготовления состоит в вводе в нагретую в пределах 1000—2000° водородную печь тесной смеси элементарного B и гидрида металла из группы Ti, Zr, Th, Hb и Ta, который разлагается и обеспечивает связь B с металлом. С. Т.

4634 П. **Огнеупорная отражательная керамика. Лаффито** (Céramique réfractrice-réflectrice. Laffitau A. A.). Франц. пат. 1056439, 26.02.54 [Ind. céram., 1954, № 453, 12d (франц.)]

В эмаль добавляют материал, образующий светящийся экран. Светящееся отражение получают с помощью гранитовидной или мозаичной поверхности. С. Т.

4635 П. **Хромсодержащий огнеупор и способ его получения. Фей** (Chromoxydhaltiger feuerfester Stoff, seine Verwendung und Herstellung. Fey Richard) [Ges. für Elektrometallurgie m. b. H.]. Пат. ГФР 923955, 26.02.55 [Keram. Z., 1955, **7**, № 3, 123 (нем.)]

Способ получения огнеупора, содержащего окись Cr, отличается тем, что металлич. Cr в порошке смешивают с молотой окисью Cr, добавляют соли щел. и щел.-зем. металлов и спекают при т-ре >1000°. Высокая огнеупорность этого материала (>1700°) обусловлена образованием соединения $CrO \cdot Cr_2O_3$. К. Г.

4636 П. **Необожженный огнеупорный кирпич и способ его получения. Хьюэр** (Obränt eldfast tegel samt förfarande för dess framställning. Heuer R. P.). Швед. пат. 148204, 21.12.54

Необожженный огнеупорный кирпич из обожженного магнезита и (или) плавленого магнезита или смеси обоих или смеси обожженного магнезита или плавленого магнезита с хромитом и содержащий ≥5%, преимущественно >10% MgO, отличающийся тем, что кирпич содержит в качестве связки углекислые соединения Mg, образующиеся в отформованном кирпиче. К. Г.

4637 П. **Гибкие абразивные изделия. Хисли** (Flexible abrasive article. Heasley Charles K.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Канад. пат. 494871, 28.07.53

Абразивное изделие характеризуется тем, что его поверхность покрыта абразивными зернами, прикрепленными к листовому подкладочному материалу связующим в-вом, состоящим в основном из животного клея и канифоли (древесная смола). Составные части этого связующего находятся в отношении 75 ч. клея примерно к 25 ч. канифоли или 85—65 ч. клея к 15—35 ч. канифоли, которая в основном состоит из частиц крупностью <60 μ с преобладанием частиц в ней <12 μ. Другим связующим является в-во, состоящее из 80—65 ч. животного клея и 20—35 ч. нерастворимой в воде термопластич. органич. смолы нормальной плотности. Вышеуказанная смола состоит в основном из частиц крупностью <60 μ, большинство из которых имеет размер 2—12 μ, растворимого в воде колл. белкового связующего в-ва и нерастворимой в воде термопластич. органич. смолы, размягчающейся примерно при 160—210°; вышеуказанные составные части находятся в отношении 85—65 ч. белкового связующего в-ва и 15—35 ч. смолы, которая в основном состоит из частиц круп-

ностью <60 μ и преимущественно с размером частиц <12 μ. В. К.

4638 П. Непроницаемый в эластичный цемент. Маррокин (Cemento impermeabilizante y elástico. Marroquin Carlos F.) [Cementos Anáhuac, S. A.]. Мексик. пат. 53330, 27.02.53

Патентуемый цемент состоит из тонкомолотых компонентов, напр., портландцемента с высоким содержанием трехкальциевого алюмината, лейцина, глутаминовой к-ты, аминокислот, алюмосиликата, напр., каолина. При смешении с водой получается непроницаемое и эластичное покрытие. И. С.

4639 П. Способ ускорения изготовления бетонных изделий. Хойер (Verfahren zur beschleunigten Herstellung von Betonkörpern. Hoyer Ewald). Пат. ГФР 906427, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10083 (нем.)]

Бетонные изделия, изготовленные на основе высокопрочного цемента, сразу после формовки подвергаются нагреву до т-ры ниже 100°. Подача тепла прекращается постепенно или когда достигается максим. т-ра в связи с выделением тепла при схватывании бетона. И. К.

4640 П. Способ получения дорожного строительного материала (Fremgangsmåde til fremstilling af byggematerialer til veje) [Firmaet Zeller & Gmelin]. Дат. пат. 79128, 12.04.55

Способ получения дорожного строительного материала из инертного материала, битумной эмульсии и р-ра фенолята отличается тем, что инертный материал сначала покрывают фенолятом, а затем битумной эмульсией. Пример: 100 *л* заполнителя с величиной зерна 3—8 *мм* смешивают с 2 *л* р-ра фенолята и после смачивания заполнителя добавляют 10 *л* 60%-ной битумной эмульсии. После разрушения эмульсии и отделения воды материал укладывают. Преимущество описанного способа состоит в повышении адгезии битума к поверхности смоченной фенолятом и уменьшении расхода битума. К. Г.

4641 П. Пористые формы из гипса и кремнезема. Касима, Мики (Porous molds from gypsum and silica. Kashima Jiro, Miki Masamitsu). Япон. пат. 1490, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 582 (англ.)]

Формуется смесь: 25% полуводного гипса, 25% песка фракций 70—100 меш и 50% воды. Сформованная деталь оставляется на сутки, затем нагревается в течение 2 час. до 105—106° в 17%-ном водн. р-ре NaCl. Затем форма промывается водой, выдерживается в течение трех суток и подогревается в течение 3 час. до 80—120° и один час до 400°. П. З.

4642 П. Производство изделий методом литья. Шатлен (Procédé de fabrication d'un corps moulé. Châtelain André). Швейц. пат. 297242, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2050 (нем.)]

Масса, состоящая преимущественно из цемента, молотого мела, казеина, наполнителя, пигмента и воды, заливается с помощью дозирующего приспособления в формы, в которых по крайней мере дно имеет гладкую поверхность. Получается изделие, имеющее одну гладкую и блестящую поверхность, которая покрывается уплотняющим материалом, напр. лаком на базе силоксана. Е. Ш.

См. также: Силикаты 3675. Стекло 5692. Строительная керамика 5222, 5223, 5931. Электрокерамика 3276. Огнеупоры 5691. Вяжущие материалы 5940

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

4643. Газовый сепаратор, построенный по принципу селективной диффузии. Мерча Виктор, Греку Эмилия, Наука в Рум. Нар. Респ., 1953, **2**, 25—31

Рассмотрено течение газа через стенку цилиндра из пористого материала с внутренним радиусом r_1 и наружным r_2 при разности давления Δp с обеих сторон. Получена ф-ла для подсчета колич. диффундирующего через стенку газа $G = \Delta p/(\lg r_2/r_1)(1/2\pi \cdot L\rho)$, где ρ — «кажущаяся проводимость» пористого материала. Явление диффузии газа через пористую стенку исследовалось экспериментально. Оказалось, что G в данном цилиндре линейно изменяется с Δp, а при неизменном Δp прямо пропорционален длине цилиндра L. Установлено, что при диффузии метана через фарфоровую стенку $\rho = 4{,}43 \cdot 10^{-9}$; при протекании воздуха через 1 $м^2$ стенки из пористого фарфора толщиной 1 *см* при $\Delta p = 1$ *атм* $G = 14{,}3$ $м^3$ воздуха в 1 час. Измерения с H_2, CH_4 и CO_2 подтверждают молекулярный характер течения газов в порах цилиндра. На эксперим. установке проверена возможность использования явления селективной диффузии для разделения газовых смесей. Построен двухступенчатый газовый сепаратор с трубками из пористого фарфора диам. 20 *мм* и длиной 285 *мм*. Общая поверхность одной ступени 268 $см^2$. При $\Delta p = 730$ *мм* рт. ст. общая скорость диффузии составляет 26,8 $м^3$. Если разделению подвергается смесь из равных кол-в H_2 и CH_4, то после первой ступени содержание H_2 увеличивается до 73%, а после второй до 87%. А. Р.

4644. Обследование работы регенераторов больших кислородных установок. Вейсхаупт (Messungen an regeneratoren von Groß-Sauerstoff-Anlagen. Weishaupt J.), Kältetechnik, 1953, **5**, № 4, 99—103 (нем.)

Произведено сопоставление регенераторов: заполненных насадкой из камней (I) и обычных регенераторов с алюминиевой гофрированной лентой (II), основанное на опытных данных. Установлено: 1) в I кол-во насадки составляет 1,5 *кг/нм³час*, а в II 0,38; скорость газа, отнесенная к полному сечению, в I равна 0,95 *м/сек*, а в II 2,4 *м/сек*; периодичность переключения для I 7—15 мин., для II 3 мин. Стоимость I оказывается на 60—65% ниже, чем II, несмотря на большие размеры I (в 1,6 раза). Приведены некоторые опытные данные о распределении т-р и профилях скоростей в различных сечениях I. Г. Р.

4645. Новые материалы для изготовления уплотнений кислородной арматуры. Кель, Бруншвилер (Neue Stoffe für die Herstellung von Dichtungskörpern an Sauerstoff — Armaturen. Keel C., Brunschwiler P.), Z. Schweisstechnik, 1954, **44**, № 6, 126—128 (нем.; франц.)

В качестве заменителей резины для уплотнений кислородной арматуры применяют эластичные, износоустойчивые и негорючие материалы, относящиеся к группе полиамидных соединений: нейлон, тефлон, гриллон, кель-F и др. Для уплотнения кислородных вентилей цистерн, запорных клапанов, предлагается применять нейлон марки FM 10'001 т. пл. 250°, тефлон т. разл. 327°, гриллон т. пл. 214°; кель-F употребляют при т-рах от —160° до +200°. Опыт применения этих материалов для уплотнения кислородной арматуры высокого давления показал, что разрушения прокладок резко сократились. Г. К.

4646 П. Очистка инертных газов (Purification of inert gases) [Imperical Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 690198, 15.04.53 [Abridgms Specific. Invent., Croup III, 186 (англ.)]

Инертные газы (He, Ne, Kr, Xe) очищаются от примесей O_2 или N_2 пропусканием их через расплавленный Mg, т-ра которого такова, что O_2 и N_2 реагируют преимущественно с парами Mg. Инертные газы могут быть пропущены также над расплавленным Mg, давление

паров которого достаточно для протекания р-ции целиком в паровой фазе. Н. К.

4647 П. Процесс для разделения компонентов газовых смесей (Process for the separation of the constituents of gaseous mixtures) [Standard Oil Developments Co.]. Англ. пат. 707264, 14.04.54

Гиперсорбционный метод разделения газовой смеси, содержащей легко - и трудноадсорбируемые компоненты (напр., метан, углеводороды с C_2, C_3 и выше, N_2 и H_2), осуществляется в противоточном аппарате, состоящем из 3 секций: адсорбции (I), ректификации (II) и десорбции (III). Газовая смесь вводится в нижнюю часть I, метан, азот и водород отводятся сверху; C_2 отбираются из средней, а C_3 и выше — из нижней части (II). В III адсорбент обрабатывается паром и нагревается посредством змеевика, после чего газлифтом через холодильник возвращается на верх колонны. Процесс может быть также применен для разделения парафинов, олефинов, диолефинов и ароматиков, используя в качестве адсорбента силикагель; для разделения смеси CH_4—N_2, извлечения ацетилена из газов процесса Вульфа, сероводорода и фракции легких масел из коксового газа. Ю. С.

См. также:. 3566

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

4648. Качество воды р. Влтавы в районе Праги. Буличек (Die Qualität des Moldauwassers in Prag und die diese beeinflussenden Faktoren. Buliček J.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1953, **7**, № 3—4, 293—311 (нем.; резюме русс., англ., франц.)

Приводятся данные, характеризующие ухудшение качества воды р. Молдавы (Влтавы) за последние 35 лет. Анализируются факторы, вызывающие это явление, и намечаются пути их устранения с целью санации водоемов. О. М.

4649. Новая аппаратура для дозирования раствора хлора. Кунц (Über ein neues Chlorlaugen-Dosiergerät. Kunz P.), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 15—16, 249—250 (нем.)

Краткое описание двух типов капельной аппаратуры (для небольших и крупных установок) для дозирования р-ра хлора при обеззараживании питьевой воды. П. Ф.

4650. Опреснение морской воды. Найт (Dricksvatten ur oceanen. Knight M.), Industria (Stockholm), 1954, **50**, № 10, 34—35, 78 (швед.)

В настоящее время наиболее крупные топливные дистилляционные опреснители (ТДО) работают в Саудовской Аравии (4000 *м³/сутки*) и на о. Кюрасао (10 000 *м³/сутки*). В США ТДО обслуживали во время войны ~1 млн. человек на безводн. о-вах Тихого океана по цене 0,25 доллара за 1 *м³* пресной воды (ПВ). В условиях Калифорнии солнечные опреснители дают ~40 *м³/сутки* ПВ с площади 1 *га*. Для индивидуальных надобностей обессоливание морской воды (МВ) производится брикетированными хим. реагентами, расходуемыми в кол-ве 1 вес. ч. на 7 вес. ч. ПВ. Особенно многообещающими являются методы: 1) электроионитного опреснения (стоимость 1 *м³* ПВ 0,03—0,06 доллара для засоленных вод и ~0,25 доллара для МВ; вероятна перспектива почти 10-кратного удешевления); 2) термич. опреснения с использованием разности т-р поверхностных и глубинных слоев МВ, особенно для тропиков, где между поверхностной водой океана и водой на глубине 500 *м* разность т-р ⩾9°. Опытные установки этого типа, дающие ПВ по цене 0,01—0,08 долл. за 1 *м³*, имеются во Франции, Бельгии и США. О. Л.

4651. Реконструкция старой станции фильтрования. Мартин (How we remodeled an old filter plant. Martin G. E.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 12, 524—527 (англ.)

Описан процесс произ-ва работ по демонтажу, сборке и загрузке фильтров на станции фильтрования в г. Вайнесбурге. С. К.

4652. Обезжелезнение и обезмарганцевание воды на опытном скором фильтре в Познани. Рынаржевский (Odżelazianie i odmanganianie wody na doświadczalnym filtrze pospiesznym w Poznaniu. Rynarzewski Józef), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, **28**, № 9, 274—279 (польск.)

Излагаются результаты исследования процесса обезжелезнения и обезмарганцевания подземной воды с исходной конц-ней Fe^{2+} 0,25—2,0 *мг/л* и Mn^{2+} 0,25—0,9 *мг/л* по схеме аэрирование — фильтрование. Площадь открытого опытного фильтра 66 *м²*, высота слоя песка 1550 *мм*, размер зерен 1,0—1,38 *мм* при коэфф. равномерности 1,23, высота слоя гравия 400 *мм*, высота слоя воды над песком 170 *мм*, рабочий напор 2120 *мм*, промывка с продувкой воздухом. Установлено, что повышение скорости фильтрования (СФ) с 4 до 10 *м/час* практически не влияет на конечный эффект обезжелезнения. При конц-ии Fe^{2+} в воде, поступающей на фильтр, 0,75 *мг/л* снижение ее до 0,3 *мг/л*, требуемой нормами, достигается при прохождении слоя песка толщиной 700 *мм*. Дальнейшее снижение конц-ии Fe^{2+} протекает значительно медленнее, и она достигает 0,12—0,08 *мг/л* лишь в основании слоя гравия. Процесс обезмарганцевания приводит к практически полному удалению Mn^{2+}, но сильно зависит от СФ. При СФ 4 *м/час* он заканчивается на глубине 600 *мм*, при СФ 10 *м/час* — на глубине 1000 *мм*. Существенную роль при обезжелезнении и обезмарганцевании играют адсорбционные процессы в толще песка. Адсорбция Mn^{2+} носит ясно выраженный избирательный характер по слоям фильтрующей загрузки. О. Л.

4653. Фторидирование воды. Рёдер (Tandbederf-Fluoor-Waterfluooridering. Technische aspecten. RöDer J. G. L.), Water, 1954, **38**, № 23, 278—280, 281—282 (голл.)

Описаны способы введения солей F на водопроводных станциях и установка фторидирования воды в Тиле (Нидерланды). К. Г.

4654. Подъем воды из глубоких колодцев с помощью погруженных центробежных насосов с турбинным приводом. Вейсер (Die Wasserförderung aus Tiefbrunnen durch Unterwasser-Kreiselpumpen mit Turbinenantrieb. Weißer C.), Z. Vereines dtsch. Ingr, 1953, **95**, № 34, 1147—1150 (нем.)

Расчет и описание схемы устройства для подъема воды из скважин, состоящего из центробежного насоса, смонтированного на одном валу с гидротурбиной и опущенного ниже динамич. горизонта воды в скважине. Вода, вращающая гидротурбину, подается в скважину центробежным насосом, находящимся на поверхности земли. Общий к. п. д. установки ~ 70%. В. К.

4655. Отложения легкорастворимых солей при интенсивном парообразовании. Резников М. И., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1953, № 11, 173—197

Проводилось эксперим. исследование условий, определяющих возможность выпадения легкорастворимых солей (Na_2SO_4, NaCl) на испарительной поверхности нагрева при давл. 36, 61 и 101 *кг/см²* и уд. тепловых потоках до $0{,}5 \cdot 10^6$ *ккал/м² час*. Отложения солей при исследованных давлениях зафиксированы при конц-иях, близких к насыщению. Подсчитанные на основе полученных данных кратности циркуляции в пограничном слое оказались достаточно большими, чтобы

исключить, возможность образования конц. пленки у поверхности нагрева. Установлено, что интенсивность теплоотдачи к кипящим водн. р-рам NaCl и Na_2SO_4 меньше, чем к кипящей воде. Предложена расчетная ф-ла для оценки относительного снижения коэфф. теплоотдачи к р-ру Na_2SO_4 в зависимости от его конц-ии Н. С.

4656. **Электроподготовка воды для предупреждения образования накипи. Фриборн** (Electrical pretreatment of water. Freeborn A. G.), Power and Works Engng, 1953, 48, № 559, 28—29, 33 (англ.)

В аппарате под фирменным названием «Аквастат», или «Гидротрон» вода подвергается воздействию электронного потока. Такая обработка препятствует кристаллизации и выделению солей жесткости на стенках котлов, теплообменников и т. п. в виде твердой накипи и способствует переходу их в тонкодисперсный шлам, удаляемый продувкой. Отмечается незначительный расход электроэнергии на обработку воды. О. Л.

4657. **Из опыта подготовки воды для нужд Яблонецкого района промышленности. Бирда** (Pokusy s úpravou vody pro potřeby jablonečkého průmyslu. Burda Josef), Sklář a keramik, 1955, 5, № 1, 17—21 (чеш.)

4658. **Потребление кислорода сточными водами. II. Применение логарифмической формулы к расчету скорости потребления кислорода бытовыми сточными водами. Орфорд, Инграм** (Deoxygenation of sewage. II. The logarithmic formula as applied to sewage. Orford Harold E., Ingram William T.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, 25, № 4, 424—434 (англ.)

Установлено, что скорость потребления O_2 бытовыми сточными водами (СВ) является линейной функцией логарифма времени: $БПК_t = S\,[0{,}85\ \lg at + 0{,}41]$, где $БПК_t$ — биохимич. потребление O_2 СВ за t суток, S и a — постоянные параметры для данной СВ (S — параметр, характеризующий конц-ию органич. примесей данной СВ, a — относительная скорость их окисления по сравнению со скоростью окисления, принятой в качестве стандарта, бытовой СВ). Предложенное логарифмич. ур-ние проверялось на ряде бытовых СВ, причем расхождения между вычисленными и экспериментально найденными значениями БПК за время 2—18 суток в среднем составляли 1,3%. Для параметра a предложена следующая ф-ла зависимости его от т-ры T (в интервале т-р 10—30°): $a_T = a_{20}\cdot 1{,}072^{(T-20)}$. Параметр S остается постоянным при изменении т-ры. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 11502. В. К.

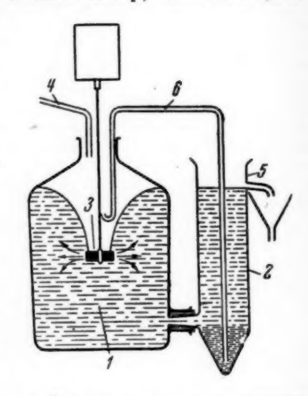
4659. **Потребление кислорода сточными водами. III. Применение логарифмической формулы к расчету хода потребления кислорода в средах, отличных от бытовых сточных вод. Орфорд, Инграм** (Deoxygenation of sewage. III. The logarithmic formula applied to oxidations other than sewage. Orford Harold E., Ingram William T.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, 25, № 5, 566—575 (англ.)

Предложенная авторами логарифмич. ф-ла для расчета БПК бытовых сточных вод (СВ), проверенная на ряде других объектов, показала также хорошую сходимость вычисленных и экспериментально полученных данных. Параметры a и S имеют соответственно следующие значения: речная вода: (т-ра 9°) 0,25 и 4,2; (т-ра 20°) 0,50 и 4,93; (т-ра 30°) 1,0 и 4,83; СВ бумажных фабрик 0,83 и 421; СВ сахарного з-да 0,67 и 590; смесь бытовых СВ и СВ сахарного з-да 1,67 и 565; осадок бытовых СВ 0,40 и 510; активный ил: (т-ра 14°) 3,0 и 1560; (т-ра 20°) 4,75 и 1610; (т-ра 28°) 7,50 и 1550. В. К.

4660. **Определение БПК сточных вод. Малачинский** (Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu w sciekach. Małaczynski Władysław), Roczn Państw zakł. hig., 1954, 5, № 2, 157—169 (польск.)

Описан метод быстрого определения БПК сточных вод (СВ) методом разбавления непосредственно в 300-*мл* инкубационных склянках без применения спец. аппаратуры. Метод применим для определения БПК бытовых СВ, а также некоторых промышленных СВ; он непригоден в случае СВ, содержащих токсичные примеси. Расхождения результатов параллельных определений могут достигать 20%. О. Л.

4661. **Лабораторный прибор для непрерывной очистки сточных вод активным илом. Фор, Кагей** (Een eenvoudig laboratorium apparaat voor continu-behandeling van afvalwater met geactiveerd slib. Fohr P. G., Kagei E.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 42, 726 — 727 (голл.)



Прибор (см. рис.) состоит из 10-*л* бутыли *1*, соединенной с цилиндром *2*, имеющим коническое дно; диаметр 2 7 *см*, высота 35 *см*. В *1* опущена мешалка *3*. Сточные воды поступают в *1* по трубке *4*, аэрируются, перетекают в *2*, откуда удаляются через перелив *5*; ил, осевший в конусе *2*, возвращается сифоном *6* в *1*. Производительность прибора 1,5 *л/час*. К. Г.

4662. **Опыт применения контрольно-измерительной аппаратуры на станции биохимической очистки бытовых сточных вод. О'Хара** (Instrumentation experience at an activated-sludge plant. O'Hara John W.), Instruments and Automat., 1954, 27, № 10, 1630—1632 (англ.)

Станция очистки бытовых вод г. Лос-Анжелос производительностью ~1,1 млн. *м³/сутки* имеет аппаратуру для контроля т-ры, расхода сырого и сброженного осадка, а также для измерения уровня осадка в метантенке. Т-ра в метантенке контролируется термопарами, заключенными в трубы из нержавеющей стали. Расход сырого осадка измеряется вставками Вентури. Для измерения уровня осадка в метантенках используются две группы устройств. Одна группа, размещенная внутри метантенков, представляет собой мембранные аппараты, измеряющие статич. давление на глубинах от 0 до 9 *м*. Другая измеряет уровень на глубинах 4,5 — 9 *м* по поднятию пузырьков воздуха. Даны указания по эксплуатации контрольной аппаратуры. С. К.

4663. **Современное состояние вопроса очистки сточных вод в Швейцарии. Адам** (Der heutige Stand der Abwasserfrage in der Schweiz. Adam Fritz), Textil-Rundschau, 1954, 9, № 11, 563—569 (нем.)

Указывается на необходимость скорейшего издания уже подготовленного закона об охране водоемов, учитывающего не только интересы рыбоводства, но также интересы культурного, промышленного, с-х. и питьевого водоснабжения. Водоснабжение больших городов осложняется в связи со строительством гидроэлектростанций и плотин, так как вследствие подпора русла рек замедляется скорость течения, тормозится процесс самоочищения водотоков и создаются условия для возникновения анаэробных процессов. В Швейцарии имеется большое число станций, применяющих коагуляцию сточных вод (СВ) солями Fe^{3+}, при этом $Fe(OH)_3$ обра-

зуется в результате контакта СВ, предварительно подкисленных CO_2 или HCl, с железными стружками при интенсивной продувке воздухом. Вода, содержащая растворенные Fe-соли, обрабатывается известковым молоком. Приведены также данные об очистке некоторых других промышленных СВ. С. К.

4664. **Ветеринарно-гигиенические вопросы орошения почвы сточными водами.** **К ё з е р** (Veterinärhygienische Fragen der Abwasserlandbehandlung. K ö s e r A.), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 23/24, 392—395 (нем.)

Были проведены обследования городских сточных вод (СВ), СВ больниц, кожевенных и молочных з-дов с целью обнаружения в них патогенных микробов и, в частности, возбудителей туберкулеза и сибирской язвы. Для обнаружения последних проводилось заражение морских свинок, а также пробное кормление скота на специально выделенных пастбищах, орошаемых зараженной водой. Наиболее частые случаи обнаружения бактерий зафиксированы в СВ больниц и санаториев. В толстых слоях воды, не освещаемых солнцем, патогенные микроорганизмы выживали до 5 месяцев, на пастбищах, освещенных солнцем, они гибли через 40 час. При орошении лугов и пастбищ СВ должны предварительно осветляться и распределяться тонким слоем по поверхности. Выгон скота на пастбища допустим через 12 дней после орошения. С. К.

4665. **Проектирование и строительство станции очистки сточных вод в Хирфорде.** **М а р д ж е р и с о н** (Design and construction of the Hereford Sewage Disposal Works. M a r g e r i s o n F.), Civil Engng and Public Works Rev., 1953, **48**, № 569, 1048—1050 (англ.)

Описание очистных сооружений станций полной биохим. очистки сточных вод. г. Хирфорд с населением 40 000 человек. О. Л.

4666. **Эксплуатация новой станции очистки бытовых сточных вод.** **Ф е р р е л л** (Operating a new sewage plant. F e r r e l l J a m e s K.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 12, 555—556 (англ.)

Дано описание станции очистки бытовых сточных вод, работающей в условиях недогрузки. Для обеспечения нормальной работы аэрофильтров применялась рециркуляция сточных вод и смешение части очищ. вод со свежими. Работа насосов производилась периодически через каждые 10 минут. С. К.

4667. **Проблемы эксплуатации метантенков.** **Е н ч к о** (Digester problems. Y e n c h k o J o h n), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 12, 559—560 (англ.)

Важнейшими причинами нарушения работы метантенка является его перегрузка и наличие токсичных примесей. Резкие изменения температурного режима метантенков, колебания pH и недостаточная щелочность среды представляют угрозу для организмов, населяющих метантенк. Перегрузка и изменение т-ры могут быть причиной вспенивания и кислой р-ции. Для борьбы с вспениванием можно повышать pH введением в метантенк фильтрата после вакуумфильтров. С. К.

4668. **Формулы для расчета оплаты за сброс промышленных сточных вод в городскую канализацию.** **С а й м о н с** (Rate formulas for industrial wastes. S y m o n s J a m e s M.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 12, 540—545 (англ.)

Приводятся ф-лы, основанные на учете: а) объема произ-ва, б) объема и состава СВ и в) стоимости обработки СВ. С. К.

4669. **Экспериментальные работы для выявления схемы сооружений по очистке бытовых сточных вод в Рединге. Биохимическое окисление сточных вод и обезвоживание осадка** (Experimental work for Reading's new sewage disposal scheme. Biological sewage filtration and vacuum dewatering of sludge), Surveyor, 1954, **113**, № 3274, 1067—1068 (англ.)

Описана работа полупроизводственной установки для очистки смеси бытовых и производственных сточных вод (газогенераторных, кондитерской пром-сти, пивоваренных, консервных, крахмальных з-дов). В состав установки входят обычные биофильтры, «дублированные» биофильтры, биофильтры с рециркуляцией и высоконагруженные биофильтры. Лучшие результаты получены на «дублированных» биофильтрах и биофильтрах с рециркуляцией. Опыты по обезвоживанию осадка на вакуум-фильтрах показали, что наличие синтетич. детергентов в сточных водах уменьшает влажность осадка и увеличивает производительность фильтров. С. К.

4670. **Проблемы обезвреживания сточных вод.** **Ш м и ц-Л е н д е р с** (Einige Probleme um unser Abwasser. S c h m i t z - L e n d e r s F r a n z), Bauwirtschaft, 1954, **B8**, № 39, 1083—1088 (нем.)

Очистка ряда промышленных сточных вод (СВ) совместно с бытовыми предпочтительнее очистки их на местных сооружениях на з-дах, так как общие сооружения менее чувствительны к изменениям в качестве и кол-ве СВ. Применение высоконагруженных аэротенков, рассчитанных на неполную (50%) очистку, надежнее по сравнению с высоконагруженными биофильтрами. В случае каких-либо нарушений в процессе очистки в аэротенке имеется возможность быстрого и автоматич. его восстановления, что затруднено при применении биофильтров. Особенно устойчивы в работе двухступенчатые аэротенки. Для обезвоживания сброженного осадка вакуум-фильтрам отдается предпочтение перед подсушивающими площадками. Методы хим. очистки промышленных СВ должны применяться лишь в случае невозможности их биохим. очистки. Следует признать совершенно недопустимым использование неочищенных СВ (даже бытовых) для орошения полей, так как оно ведет к заражению овощей, грунтовых вод и к возникновению инфекционных заболеваний среди населения. С. К.

4671. **Удаление фенолов из сточных вод заводов газификации кокса и других подобных предприятий.** **Б е й е р** (Das Entfernen von Phenolen aus Abwässern von Kokereien und ähnlichen Anlagen. B e i e r E r n s t), Bergbau-Rundschau, 1954, **6**, № 6, 295—303 (нем.)

Обзор существующих методов обесфеноливания сточных вод. Основное внимание уделяется методу выпарации и экстракции, для которых приведены расходные коэфф. и экономич. показатели. С. К.

4672. **Удаление нефти и осадков на заводе Скелли в Эль-Дорадо.** **П е р с е л л, Ф е р г у с о н** (Oil and sludge removal at Skelly's El Dorado plant. P u r s e l l W. L., F e r g u s o n T. W.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 14, 114—117 (англ.)

Канализование сточных вод (СВ) з-да производится по следующим системам сетей: 1) ливневой; 2) производственных СВ, содержащих нефтепродукты; 3) бытовых СВ; 4) СВ от установки водоподготовки; 5) оборотных вод. Кол-во СВ, сбрасываемых в реку, составляет 300 $м^3$/*час*. В схеме очистных сооружений имеется нефтеловушка, 2 секции которой отведены для производственных и 4 — для ливневых СВ. Нефтеловушка снабжена скребковыми механизмами для удаления осадка и трубами с прорезями для сбора нефти. Оборотные воды проходят спец. нефтеловушку. По мере накопления в нефтеловушках эмульсии последняя собирается в спец. емкости, из которых всплывшая нефть подается в произ-во, а остающаяся эмульсия подвергается деэмульгации. В составе сооружений по доочистке предусмотрен биофильтр и окислительный пруд для совместной очистки бытовых и производственных СВ, содержащих нефтепродукты. С.К.

4673. **Обследование сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.** **Д е н н и с** (Refinery waste-stream

survey. Dennis A. P., Jr), Oil and Gas J, 1954, **53**, № 15, 110—114 (англ.)

На з-дах по переработке нефти введено полное обследование общего стока и основных составляющих его стоков для контроля кол-ва загрязнений, поступающих из отдельных цехов. Описана методика постановки соответствующих работ и приведена схема конструкций прибора для отбора проб сточных вод в местах с глубиной потока >40 *см* и с глубиной от 10 до 40 *см*, а также для автоматич. отбора проб, пропорциональных по времени. С. К.

4674. Отходы промышленности обработки металлов. Эванс (Effluents in the metal finishing industries. Evans V.), Metal Ind., 1954, **85**, № 11, 211—214 (англ.)

Рассматриваются вопросы обезвреживания и использования промывных вод и отработанных р-ров электролитич. ванн (ЭВ) гальванич. цехов. Обработка р-ров к-т, щелочей и солей (за исключением Ni) может быть произведена совместно добавкой известкового молока до pH 7,5—9. Соли 6-валентного Cr восстанавливают $FeSO_4$. Цианиды обрабатывают $FeSO_4$ и известью. Другой способ обезвреживания цианидов — хлорирование их щел. р-ров, приводящее к образованию нетоксичных цианатов. Извлечение ионов металлов возможно также при помощи ионитов. Е. З.

4675. Санитарная оценка пруда-отстойника для очистки производственных сточных вод металлургического завода. Кушаковский Л. Н., Стефановская З. Ф., Гигиена и санитария, 1954, № 1 51—52

Описаны результаты изучения работы пруда-отстойника, предназначенного для удаления из сточных вод одного металлургич. з-да грубодисперсных примесей и нефтяных пленок. При исходной конц-ии 1030—2933 *мг/л* удаление грубодисперсных примесей вначале составляло 98%. В дальнейшем эффект работы пруда-отстойника ухудшился, что объясняется его возрастающим заиливанием и уменьшением времени отстоя сточных вод. Рекомендуется периодич. очистка пруда с помощью землечерпалок, экскаваторов и т. д.; железо, содержащееся в осадке, может быть использовано в промышленных целях. Для удаления органич. примесей должна применяться биохим. очистка. С. Я.

4676. Предотвращение случайных сбросов циансодержащих растворов в водоемы. Пул, Холтье, Белтер (Control of accidental discharge of cyanide solutions. Poole B. A., Holtje R. H., Belter W. G.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 11, 1382—1387 (англ.)

В июле 1952 г. в канализацию г. Лафайет (США) и через нее в реку Вабаш произошел аварийный сброс р-ров гальванич. ванн, содержащих 1,5 *т* NaCN. Жизнь в реке была подавлена на протяжении 4,8 *км* ниже выпуска сточных вод; окисление цианидов, попавших в водоток, закончилось на расстоянии 96 *км* от места их сброса. Во избежание возможного отравления воды открытых водотоков при аварийных сбросах циансодержащих р-ров в канализацию, предлагается осуществлять одно из следующих защитных мероприятий: 1) устраивать под резервуарами с циансодержащими р-рами поддоны или запасные баки, имеющие объем, равный объему самого большого резервуара с р-ром, 2) делать двойные стенки у резервуаров с циансодержащими р-рами. В. К.

4677. Проблемы сброса сточных вод небольших сульфат-целлюлозных и бумажных фабрик в Новой Англии. Гем (Waste disposal problems of small New England mills. Gehm Harry W.), Tappi, 1954, **37**, № 1, A124—A126 (англ.)

Рециркуляция воды после осветлительных машин приводит к снижению БПК на 30—60%. Периодич. коагуляция варочных щелоков $AlCl_3$ и $CaCl_2$ снижает БПК на 10—25% и устраняет цветность воды. Применению выпаривания (как метода очистки) препятствует сильное вспенивание и выделение дурнопахнущих газов. Очистка на биофильтрах при добавлении аммонийных солей дает хороший эффект, но требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Продувка воздухом в течение 12—24 час. снижает БПК на 90%. При выпуске сточных вод в мелкие реки с быстрым течением процесс самоочищения последних заканчивается уже на расстоянии 10 *км* ниже пункта сброса, в глубоких реках — на расстоянии ~200 *км*. С. К.

4678. Обработка и утилизация промышленных сточных вод. Грейвер, Бартон (Disposal and utilization of wastes. Graver Kenneth M., Barton A. M.), Canad. Food Inds, 1954, **25**, № 6, 20—22 (англ.)

Обзор проблемы очистки сточных вод (СВ) и утилизации отходов, главным образом, пищевой пром-сти. С. К.

4679. Пути улучшения биохимической очистки сточных вод сахарных заводов. Скальский (Jak usprawnić działanie biologicznej oczyszczalni ścieków cukrowni. Skalski Kazimierz), Gaz. cukrown., 1954, **56**, № 7, 8, 9, 24—25 (польск.)

При биохимич. очистке сточных вод одного сахарного з-да в Польше имеет место недостаточное снижение окисляемости, загниваемости и БПК диффузионных и жомовых стоков, что обусловливается следующими причинами: недостатком известкования, малой емкостью очистных прудов, отсутствием полей орошения, невнимательным отношением обслуживающего персонала, недостаточной очисткой сооружений от осадка, приводящей к уменьшению их рабочей емкости. Цел. лаверные воды следует вводить во вторую половину пруда кислого брожения. О. Л.

4680. Очистка промышленных сточных вод, в частности молочной промышленности. Смит (De verwerking van industrieel afvalwater, speciaal dat van de zuivelindustrie. Smit Jan), Landbouwkund. tijdschr., 1954, **66**, № 10, 665—674 (голл.)

Популярное изложение основ биохимич. очистки промышленных сточных вод. О. Л.

4681. Опыты по очистке сточных вод кожевенных заводов. Шлихтинг (Reihenversuche zur Klärung der Abwässer der Lederwerke in Worms. Schlichting), Leder, 1954, **5**, № 9, 214—217 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

На основании лабор. опытов и проверки их в производственных условиях показано, что смесь бытовых и сточных вод (СВ) кожевенных з-дов (в соотношении 1 : 10 по объему) подвергается биохим. очистке в прудах. Через 10 дней после поступления этой смеси в пруды исчез запах, характерный для СВ кожевенных з-дов. У выпуска вод из пруда в реку появились зеленые водоросли, низшие организмы и многообразные формы червей. По истечении 14 дней вода, отобранная из пруда, оказалась вполне пригодной для развития даже наиболее чувствительных пород рыб. С. К.

4682 П. Аппарат для определения качеств воды с точки зрения содержания в ней важнейших загрязнений. Стритфилд (Apparatus for determining the condition of water as regards its content of predetermined types of impurities. Streatfield E. L.) [Filtrators, Ltd]. Англ. пат. 695638, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 2, 73 (англ.)]

Патентуется прибор, работающий как фотоэлектрич. нефелометр-колориметр с двумя ячейками, для определения содержания примесей воды. Введением реагентов в воду, поступающую в одну из ячеек, можно устано-

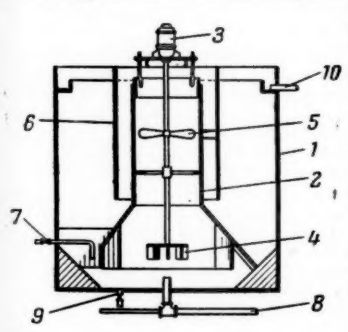
вить их эффективность в отношении удаления из воды тех или иных примесей. Вторая ячейка заполняется исследуемой водой без реагентов и служит эталоном. В. К.

4683 П. Способ получения двуокиси хлора для обеззараживания воды (Fremstilling av klordioksyd, spesielt til å befri vann for kim) [Bran oq Lübbe]. Норв. пат. 84502, 8.11.54

Способ получения ClO_2 отличается тем, что хлорит или хлористую к-ту в р-ре, суспензии или в виде пасты с инертными материалами обрабатывают при 15—25° газами или водн. р-рами, содержащими O_3. Обработку пасты хлорита с кизельгуром или асбестом производят в полочных башнях, орошаемых водой при одновременном впуске снизу воздуха, содержащего O_3. Обработку воды ClO_2 можно сочетать с обработкой ее O_3, пропуская озонированный воздух через воду, к которой прибавлен $NaClO_2$. При таком способе очистки полностью используется O_3, а полученный ClO_2 не содежит Cl, придающего воде неприятный привкус. К. Г.

4684 П. Процесс обработки сточных вод. Калинский (Process for treating polluted liquid. Kalinske Anton A.) [Infilco Inc.]. Пат. США 2678915, 18.05.54

Конструкция аэротенка для обработки сточных вод. В цилиндрич. баке *1* смонтирована расширяющаяся книзу труба *2*, образующая зону аэрации, в которой мотором *3* вращается мешалка *4* и крыльчатка *5*. Труба *2* окружена цилиндром *6*. Очищаемая вода подается по трубе *7*; по трубе *8* под давлением подается кислород, который хорошо диспергируется *4*. Жидкость циркулирует внизу от периферии к центру, в зоне аэрации снизу вверх и в кольцевом пространстве между *2* и *6* сверху вниз. Избыток активного ила собирается в нижней части аппарата и удаляется по трубе *9*; очищенная вода отводится по трубе *10*. А. Р.

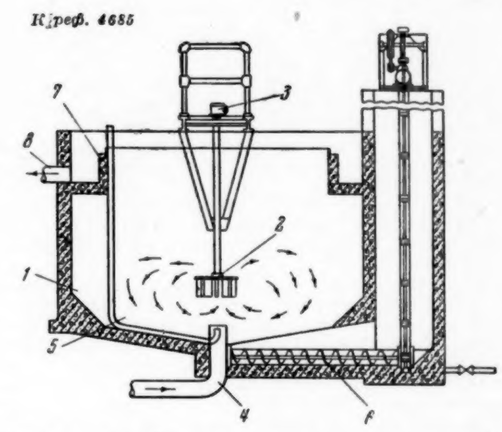


4685 П. Аппарат для удаления из сточных вод жиров и грубодисперсных примесей. Калинский, Гиллард (Apparatus for separating grit and grease from waste waters. Kalinske Anton A., Gillard Herbert W.) [Infilco Inc.]. Пат. США 2678912, 18.05.54

Для удаления из сточных вод (СВ) жиров и грубодисперсных примесей их пропускают через аппарат (см. рис.), состоящий из цилиндрич. корпуса *1*, снабженного лопастной мешалкой *2*, приводимой в действие приводом *3*. СВ поступают в аппарат по трубе *4*, где в них через трубу *5* подается сжатый воздух. Осажденные грубодисперсные примеси удаляются при помощи шнека *6*, всплывшие жиры — через перелив *7*, а освобожденные от них СВ — через патрубок *8*. А. Б.

4686 П. Способ обработки сточных вод, получающихся при газификации и гидрировании топлива. Эйзенлор, Херберт (Verfahren zur Aufarbeitung von Wässern, die bei der Brennstoffveredlung, insbesondere Schwelung oder Hydrierung, entstehen. Eisenlohr Karl Heinz, Herbert Wilhelm). Пат. ГФР 887024, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, № 39, 8877 (нем.)]

Из сточных вод, содержащих фенол, H_2S, CO_2, NH_3 и другие органич. примеси, фенолы экстрагируются р-рителем; остаточное содержание его, а также H_2S и CO_2 отгоняются. Отгонка ведется таким образом, что отгоняется 5—20% NH_3. Конденсат частично возвращается в нижнюю часть дистилляционной колонки. С. К.



4687 П. Обработка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, содержащих отработанный едкий натр. Ноултон (Disposal of spent refinery caustic waste. Knowlton Richard E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2679536, 25.05.54

Процесс очистки сточных вод, содержащих отработанный едкий натр, а также соединения S и крезол, основан на введении минер. к-ты в кол-ве, достаточном для доведения pH до 6,5—11,5, с добавлением солей Fe^{2+} для частичного осаждения соединений S. Из образовавшегося осадка может быть экстрагирован крезол. С. К.

4688 П. Обработка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, содержащих едкий натр. Шалл, Роберсон, Ноултон (Disposal of spent refinery caustic waste. Shull Karl L., Roberson Donald C., Knowlton Richard E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2679537, 25.05.54

Процесс основан на введении в сточные воды солей Fe^{2+} при pH не меньшем 12, при этом выделяется часть крезола. После отделения осадка, когда значение pH установится в пределах 8—11, добавляется соль Fe^{2+} для частичного осаждения соединений S и образующийся осадок отделяется от жидкости. После второй ступени осаждения и подкисления до pH 3—5 отделяется несмешивающийся с водой крезол. С. К.

4689 П. Обработка сбрасываемых едких щелоков истощенными травильными растворами. Ноултон (Disposal of waste caustic solution by treatment with spent pickle liquor. Knowlton Richard E.) [The Standard Oil Co]. Пат. США 2679537, 25.05.54

Отработанная едкая щелочь и использованный травильный р-р, содержащий крезол, H_2SO_4 и $FeSO_4$ могут быть очищены путем взаимного смешения; pH полученной смеси должен лежать в пределах 6,0—11,5. В этих условиях из нее выделяется осадок, который отделяют, а осветленный р-р подкисляют до pH 3,0—6,0 для выделения крезола. Л. М.

4690 П. Очистка отработанных растворов их цехов никелирования. Симатани, Ио (Purification of waste liquor from nickel electrolysis. Shimatani

Takao, Iio Toshimasa) [Sumitomo Metal Mining Co.]. Япон. пат. 5159, 9.10.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10463 (англ.)]

Куски электролитич. никеля размером 0,3×2,0×<0,5 *см* подвергают в течение часа термич. обработке при 500° и помещают в стеклянную трубку. Для очистки отработанных р-ров, сбрасываемых из цехов никелирования, содержащих 39,5 *г/л* Ni, 24,4 *г/л* H_3BO_3, 0,3329 *г/л* Cu и имеющих pH 4,43, их пропускают через указанную трубку со скоростью 1 *л/час* в течение 45 час. При этом в выходящем из трубки стоке остается Cu в конц-ии 0,0015 *г/л*. Остающийся в стеклянной трубке Ni обрабатывают 400 *мл* 12% NH_4OH в течение 30 мин.; выходящая из трубки жидкость содержит 0,65 *г/л* Ni и 8,87 *г/л* Cu. Регенерированный Ni возвращается в произ-во. С. К.

4691 П. Процесс очистки сточных вод (Waste disposal process) [Du Pont de Nemours and Co. E. I.]. Англ. пат. 694458, 22.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8877 (нем.)]

Патентуется процесс очистки окислением промышленных сточных вод (СВ), содержащих алифатич. и ароматич. к-ты, спирты, альдегиды, эфиры и углеводороды. СВ с конц-ией O_2, стехиометрически потребной для окисления органич. примесей, поступают на катализатор, которым может являться окись марганца, хрома и цинка. Процесс ведется в интервале т-р 50—350° и давл. 14—175 *кг/см²*; скорость протока воды через катализатор 0,3—60 *м³/час*. С. К.

4692 П. Способ очистки сточных вод, образующихся при разложении соляной кислотой отбелочной глины. Кекуле (Verfahren zur Aufarbeitung der beim Aufschluß von Rohbleicherde mit Salzsäure anfallenden salzsauren Abwässer. Kekulé Franz) [Süd-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 883433, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4459 (нем.)]

Патентуется способ перемешивания сточных вод в процессе их коагуляции Al-солями посредством поднимающихся пузырьков газов, особенно CO_2. С. К.

См. также: Анализ 3711, 3720, 4208. Св-ва примесей 3712. Иониты 4209. Коррозия 5730

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

4693. Получение доменного кокса равномерного качества. Обуховский Я. М., Сталь, 1954, № 5, 394—401

Получение доменного кокса равномерного качества позволяет вести печи без значительного теплового резерва при высоких технич. показателях доменной плавки. Дан анализ равномерности качества кокса по барабанной пробе, зольности и содержанию S для различных з-дов южных р-нов как с углеобогатительными ф-ками, так и без них. В качестве условно допустимых пределов колебаний в качестве кокса приняты следующие: для барабанной пробы ±4 *кг*, для зольности ± 0,3%, для S±0,5%. Установлено, что по барабанной пробе степень равномерности на з-дах без углеобогатительных ф-к очень высока, на з-дах с углеобогатительными ф-ками сравнительно низка; по зольности и S равномерность кокса на большинстве з-дов низкая. Причиной колебаний в качестве кокса для Донбасса является разнообразие разрабатываемых углей в связи с многопластовостью шахт и непостоянством качества угля в пласте. Кроме того, не соблюдаются правила усреднения качества товарных углей на поверхности шахты. Предлагается организовать усреднение качества углей как у поставщика, так и у потребителя; описываются мероприятия по использованию угольных складов, приемных ям, дозировочных бункеров угольных башен для усреднения углей. Предлагается обрудовать угольные склады, бункеры дозировочных отделений и угольные башни самоходными разгрузочными каретками. Г. С.

4694. Действие хлора на украинские бурые угли. Алексеева В. А., Укр. хим. ж., 1954, **20**, № 3, 319—324

Исходные угли (С от 63,0 до 64,2; Н от 5,7 до 6,2; S от 4,7 до 7,0; зола 16,2—28,2; летучие 53,0—60,8%) просеивались через сито 0,15 *мм*. Проведено хлорирование 3 образцов углей в воде при кипячении (20—50 *г* угля на 150—200 *мл* воды) и в CCl_4 (20 *г* угля на 150 *мл* CCl_4) при 60—70° в течение 15—40 час. пропусканием газообразного хлора при перемешивании. Выход хлорированного угля 60—71%, содержание в нем Cl 19,8—53,8%. Хлорированный уголь представляет собой тонкодисперсный порошок, имеющий окраску от темножелтой до красновато-коричневой, хорошо растворим в спиртах, ацетоне, бензоле, толуоле и частично в воде и дихлорэтане. Выход летучих при хлорировании снижается на 44—54%, а выход битумов возрастает в 3—5 раз. Содержание S уменьшается на 46—65%, золы на 24—47%, причем в золе увеличивается кол-во SiO_2. При полукоксовании хлорированного угля часть Cl остается в полукоксе, что указывает на вхождение Cl в ароматич. ядро. И. Б.

4695. Содержание серы в британских углях. Вандлесс (The occurence of sulphur in british coals. Wandless A. M.), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 169, 54—62 (англ.)

В 1952 г. средневзвешенное содержание S в разрабатывавшихся угольных пластах составило 1,5%, из которых 0,8% — органич. S и 0,7% — пиритной S. Сильно превалировали малосернистые угли: 37,7% добычи составили угли с содержанием до 1% S и 61,7% — угли, содержащие до 1,5% S. Начиная с 1938 г., в Англии растет (абсолютно и относительно) добыча углей с повышенным и высоким содержанием S при одновременном сокращении добычи малосернистых углей. Содержание S в углях значительно ниже содержания ее в импортном мазуте. А. И.

4696. Роль поверхностных свойств угля в процессе спекания. Богоявленский В. В., Фельдбрин М. Г., Сталь, 1954, № 10, 877—881

При составлении угольных шихт для коксования необходимо учитывать смачиваемость и адсорбционную способность неспекающихся добавок. Плохая смачиваемость угольных частиц продуктами разложения («жидкой» фазой) приводит к неоднородности и большей газопроницаемости пластич. массы, благодаря чему кокс получается трещиноватым со слабыми механич. свойствами. Авторами установлено, что для получения механич. прочного кокса нужно, чтобы адсорбционная способность неспекающейся добавки была низкой; при добавках с высокой адсорбционной способностью должна подбираться шихта с большим кол-вом связующего в-ва, т. е. с большой толщиной пластич. слоя. Н. К.

4697. Магнетохимический взгляд на петрографические составляющие угля. Хонда, Кимура, Оути (磁氣化學的にみた石炭組織成分. 本田英昌, 木村英雄, 大内公耳), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, **32**, № 320, 669—681 (япон.; резюме англ.)

Анализы петрографич. компонентов угля, разделенных в тяжелых жидкостях, сравнивались по уд. весу, зольности, влаги, летучих и углерода, а также по элементарному составу, теплотворной способности и магнетохимич. постоянным. Приводятся графики связи со-

держания компонентов в угле с аналитич. характеристикой последнего (влага, зольность и др.). Предполагается, что каждый компонент — витрит, кларит, дюрит и др., не являет собой единой структуры, а представляет очень сложную смесь неорганич. и органич. в-в. Эти основные компоненты, повидимому, характеризуют род угля. Четкость различных петрографич. компонентов, обнаруживаемая под микроскопом, является следствием относительного содержания, состояния и формы включений органич. и минер. в-в. Даже так называемый чистый витрит не может считаться полностью органич. агломератом и включает некоторое кол-во минер. в-в. Авторы пришли к определенным выводам на основании данных анализа большого кол-ва углей с содержанием витрита 2,3—87,4%; кларита 9,8—87,6%; дюрита 4,7—90,2%. Н. К.

4698. **Новая углеподготовительная установка на газовом заводе в Бругге.** Кристен (Die neue Kohlenaufbereitungsanlage im Gaswerk Brugg. Christen E.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1953, **33**, № 4, 91—99 (нем.)

Описано сооружение новой углеподготовительной установки на модернизированном газовом з-де производительностью 1 300 000 $м^3$ газа в год (по сырью ~2500 *т* угля). Имеются 4 силоса емкостью по 160 *т*, снабженные автоматич. устройством для сигнализации в случае прекращения подачи угля из силоса. Приводятся технологич. схемы хранения, дробления и транспортировки угля, обеспечивающие возможность добавки коксовой пыли. В электрич. части предусмотрены предохранение от влаги, пыли и механич. повреждений, а также автоматич. остановка всех моторов при образовании затора в какой-либо точке технологич. схемы. Тушение кокса — сухое, с использованием тепла. А. Г.

4699. **Исследование процесса спекания углей.** Пермитина К. С., Попова М. Е., Сталь, 1954, № 9, 775—781

Проведено микроскопич. изучение изменения углей в процессе термич. разложения. Уголь нагревался без доступа воздуха в виде кусков и в дробленом состоянии до различных т-р в интервале 300—750°, у поверхности нагрева полученных образцов полукокса изготовлялись аншлифы. Установлено, что полностью в пластич. состояние переходят лишь витрен, витренизированная основная масса и споры. Фюзенированные микрокомпоненты и ксилен являются инертными в процессе спекания и подобны минер. включениям. Ксиловитрен, ксиловитреновый и слабофюзенированный микроаттрит обладают слабой спекаемостью и не могут объединяться в одну группу с витренизированным в-вом. При изучении спекаемости зерен угля выявлен характер связи между зернами в процессе спекания. Соединение происходит лишь по поверхности соприкосновения, причем не только на контактах плавкой основы угля и неспекающихся зерен, но и на границах пластич. масс из различных по степени метаморфизма витренов. Г. С.

4700. **Опыты по определению расхода тепла в коксовых печах.** Сандулли (Prova di consumo su una batteria di forni a coke. Sandulli Domenico), Calore, 1953, **24**, № 3, 118—132 (итал.)

Описана техника проведения гарантийных испытаний батареи коксовых печей (после ее реконструкции), с целью определения среднего удельного расхода тепла на 1 *кг* перерабатываемого угля; приведены результаты испытаний. А. И.

4701. **Методы увеличения вязкости сырых дорожных каменноугольных дегтей.** Сюньи Г. К., Марченко Н. И., Тр. Киевск. автомоб.-дор. ин-та, 1953, № 1, 20—28

Недостаточная вязкость сырых каменноугольных дегтей (КД) и наличие большого кол-ва неустойчивых фракций препятствуют широкому использованию КД в строительстве автодорог в качестве компонента дегтебетонных смесей. Для повышения вязкости сырого КД применялись: длительный подогрев, предварительное окисление, введение наполнителя и повышенный нагрев минер. материалов до 130—150°. Установлено, что вязкость КД увеличивается как при продолжительном подогреве, так и при окислении, причем в последнем случае КД освобождается от определенного кол-ва нафталина, фенолов и легких фракций, что способствует его стабилизации; в процессе окисления происходит также обезвоживание сырого КД. Использованные методы повышения вязкости КД способствуют значительному уменьшению кол-ва применяемого пека в составленном дорожном дегте и даже полному его исключению. Эти методы легко осуществимы в производственных условиях и не требуют больших дополнительных затрат. Г. М.

4702. **Хроматографическое разделение на бумаге простых фенолов.** Шлееде (Zur papierchromatographischen Trennung von einfachen Phenolen. Schleede D.), Brennstoff-Cehmie, 1955, **36**, № 5—6, 78—79 (нем.)

Приводятся значения величин R_f и специфич. окраска для 19 фенолов, полученные хроматографированием на бумаге. Фенолы в кол-ве 0,06 *мг* растворялись в бензол-циклогексановой смеси, содержащей 1% метилового спирта. Для фенолов выкипающих до 226°, соотношение бензол : циклогексан составляло 1 : 12, а для более высококипящих 1 : 10. В качестве проявляющего реагента применялась диазотированная сульфаниловая к-та. Хроматографирование на бумаге позволяет легко отличить друг от друга *о-*, *м-* и *п-*крезолы в смеси, а также α- и β-нафтолы. Труднее разделить диметилфенолы. На основании полученных результатов производилось разделение фенольного экстракта, полученного из воды полукоксования торфа. Фракции фенолов, выкипающие при 40 *мм* рт. ст. до 135° и выше 135°, растворялись в кол-ве 0,2 *мг* в указанных выше р-рителях; работа проводилась при 10—15°. Получаемая хроматограмма позволяет путем сравнения с хроматограммой чистых продуктов идентифицировать и количественно определить отдельные компоненты смеси. Для получения лучших результатов рекомендуется работать с гладкой бумагой 2043в фирмы Шлейхер и Шюлль, обработанной перед проявлением 4%-ным р-ром соды. Б. Э.

4703. **Влияние минеральной части на выход и состав газа при высокотемпературном разложении и газификации прибалтийских сланцев.** Безмозгин Э. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 76—85

Исследовался процесс дококсовывания полукокса в статич. и проточных условиях с целью проверки предположения о преимущественном протекании р-ций восстановления CO_2 внутри куска кокса, а также изыскания возможности и колич. учета газа, выделяющегося из минер. части. В интервале т-р 700—1000° в статич. условиях одновременно с резким возрастанием выхода CO_2 (от 17,3 до 50,7 *л/кг* полукокса при размере кусков 3—5 *мм*), обусловленным интенсивной диссоциацией карбонатов, увеличивается кол-во CO (с 4,5 *л/кг* до 75,5 *л/кг*), образующейся за счет восстановления CO_2. В интервале т-р 1000—1100° обе р-ции протекают с одинаковой скоростью. При переходе от мелкого полукокса к кускам размером 40 *мм* содержание CO в газе повышается с 47,4 до 60%, а кол-во CO_2 снижается с 46,2 до 28,6%, что указывает на преимущественное протекание р-ции восстановления CO_2 внутри кусков кокса. Это же подтверждают анализы твердого остатка после дококсовывания. В условиях протока (продув-

ка азота через слой полукокса) содержание CO в газе возрастает с 48,5% при 700° до 76,0% при 1100°, а содержание CO_2 снижается соответственно с 41,8% до 7,7%. Показано, что в интервале т-р 700—900° преобладающее кол-во CO_2 выделяется только в условиях протока, а при 900° и при отсутствии этих условий, т. е. в процессе без продувки. Продувка инертного газа через раскаленный сланцевый кокс обеспечивает выделение дополнительного кол-ва CO_2, образующей при взаимодействии с углеродом кокса CO. В заключение автор излагает замечания обобщающего характера относительно процессов одновременного изменения минер. и органич. частей твердого остатка, происходящих при коксовании в печах и газификации в генераторах. Б. Э.

4704. Термический анализ горючего сланца-кукерсита. Дилакторский Н. Л., Киррет О. Г., Эйзен Ю. И., Изв. АН ЭстССР, 1953, **2**, № 1, 103—107

У органического в-ва горючих сланцев типа кукерсита первые признаки газообразования наблюдаются при 70—80°. Термич. разложение керогена становится более заметным при т-ре >170°, достигая максимума при 470—550°. Термич. сторона процесса исследовалась путем получения дифференциальных кривых нагревания. Сущность метода заключается в сравнительном исследовании т-р 2 проб (так называемых нейтр. и испытуемой), нагреваемых в одинаковых условиях. Полученные дифференциальные кривые отражают наиболее существенные изменения в органич. в-ве сланца: 1) выделение воды и начало деструкции, 2) деструкцию и максим. выделение жидких продуктов, 3) выделение конституционной H_2O из алюмосиликатов, 4) разложение карбонатов в интервале 600—850°. Г. С.

4705. Изменение состава топлива при сгорании. Косицкий (Промена састава горива за време сагоревања. Косицки Александр), Гласник Хем. друштва, 1954, **19**, № 1, 1—7 (серб.; резюме англ.)

Исследования процесса сгорания молодых углей, особенно бурых (лигнита), показывают, что в ходе сгорания меняется состав топлива. По теории природного процесса карбонизации (Fischer F., Schrader H., Brennstoff-Chemie, 1921, S37, 213; 1922, H5) можно сделать вывод, что процессы карбонизации и сгорания имеют нечто общее. Этому процессу аналогичен также процесс дистилляции топлива (Fischer, Brennstoff-Chemie, 1921, 225). Фишер характеризует эти процессы следующим образом: при нагревании угля выше т-ры, необходимой для его высушивания (т-ра порядка 330°), наблюдается явление, которое можно назвать «искусств карбонизацией». Автором показано, что при сгорании лигнита остаток обогащается C и обедняется H_2 и O_2, причем в этом есть общее с природным процессом карбонизации. Предлагается назвать этот процесс «искусств. созреванием», так как в процессе сгорания происходит созревание топлива. Автор считает, что при подсчете теплового баланса топлива, особенно молодых углей, следует учитывать изменение состава топлива в процессе сгорания, так как оно претерпевает при этом изменения, подобные природному процессу созревания. А. С.

4706 П. Метод получения прочных брикетов из каменного угля (Verfahren zur Herstellung druckfester Briketts aus Steinkohle) [Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H.]. Пат. ГФР 899641, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5893 (нем.)]

Для брикетирования каменных углей под высоким давлением порядка 750—2000 *кг/см²* и при т-ре 300—450° разделяют соответствующим образом просушенный и раздробленный подлежащий нагреву до т-ры прессования уголь по величине зерен на 2 или несколько фракций, которые нагревают отдельно в разных условиях, а перед прессованием их смешивают вновь. По предложенной схеме фракция, содержащая главным образом тонкую пыль, не подвергается нагреванию Нагрев разделенных фракций целесообразно проводить в течение 1 мин. Г. С.

4707 П. Метод добычи и использования угля. Реринк, Мюшенборн, Нётцольд (Verfahren zur Förderung und Verwertung von Kohle. Reerink Wilhelm, Müschenborn Walter, Nötzold Erich) [Deutsche Kohlenbergbau-Leitung]. Пат. ГФР 878632, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 923 (нем.)]

Загрязненный пустой породой каменный уголь обрабатывают под землей или на вершине терриконов при прибавлении воды (напр., рудничной) в-вами, которые окружают частицы угля водонепроницаемым слоем, напр. нефтью, маслами ароматич. или алифатич. характера. Образовавшаяся при этом кашица, способная перекачиваться насосами, немедленно транспортируется к фильтрам или центрифугам, где частицы угля, защищенные пленкой, отделяются от суспендированной в воде пустой породы. Н. К.

4708 П. Комбинированные установки для сушки и распыления (Combined drying and pulverising plants) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 155418, 11.03.54

Способ сушки бурого угля заключается в пропускании измельченного угля через вентилятор вместе с потоком горячих дымовых газов, получаемых в спец. топочном устройстве путем сжигания бурого угля. В. К.

4709 П. Коксование угля. Пивер, Арнолд, Хесс (Carbonization of coal. Pevere Ernest F., Arnold George B., Hess Howard V.) [The Texas Co.]. Пат. США 2664390, 29. 12. 53

Способ коксования легкоплавкого угля, содержащего летучие, с получением сухого твердого порошкообразного кокса и улавливанием летучих состоит в том, что мелкозернистый уголь перемешивают с жидким углеводородом, растворяющим в-во угля, при т-ре выше той, при которой уголь переходит в пластичное состояние, а именно в пределах 290—370°, благодаря чему уголь становится смешиваемым с р-рителем; полученную практически гомогенную жидкую смесь, содержащую все исходные компоненты угля, распыляют в потоке инертного газа и пропускают образующуюся суспензию снизу вверх через обогреваемую извне зону коксования, поддерживаемую при 480—705°. Суспензия распыленной жидкости находится в зоне коксования в течение времени, достаточного для почти полного испарения р-рителя и летучих компонентов угля и образования сухих твердых частиц кокса, распыленного в парах испаренных продуктов, от которых его затем отделяют. А. И.

4710 П. Хорошо воспламеняющееся топливо. Биттнер (Heizmittel. Bittner Elisabeth). Австр. пат. 176201, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 927 (нем.)]

Предлагается хорошо воспламеняющееся и сгорающее без сажи топливо в виде брикетов или пульпы. Оно состоит из высококипящего тяжелого масла, смешанного с кизельгуром. Целесообразно создать покрытие, напр., из искусств. горючего материала. Топливо может быть применено также для разжигания других горючих как, напр., угля. Б. Э.

4711 П. Удаление из газов перегонки продуктов, практически нерастворимых в воде, в частности бензола и нафталина (Procédé pour l'élimination, par lavage, de matières d'accompagnement, pratiquement insolubles dans l'eau, contenues dans les gaz, tout particulièrement le benzol et le naphtalène des gaz de

distillation). [F. J. Collin Akt-Ges.]. Франц. пат. 1067357, 15.06.54 [Chimie et Industrie, 1954, **72**, № 5, 935 (франц.)]

Для промывки газов применяют масло, состоящее целиком или в большей своей части из галоидированных компонентов маслянистого либо кристаллич. характера, в частности, хлорнафталина, которые при обыкновенной т-ре представляют собой маслообразные жидкости. Е. П.

4712 П. **Непрерывная разгонка каменноугольной смолы** (Continuous distillation of mixtures, especially coal tar mixtures) [Rütgerswerke A.-G.]. Англ. пат. 698277, 14.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 6103 (англ.)]

Предлагается непрерывный способ фракционной перегонки буроугольной или каменноугольной смолы в несколько последовательных стадий таким образом, чтобы остаточная часть и остаток от перегонки из каждой колонны поступали в нагреватель следующей колонны; т-ра в каждой последующей колонне повышается на 20—40° при соответствующем снижении давления. Из каждой колонны отбирается 1—2 фракции. В. К.

4713 П. **Способ переработки каменноугольного бензола. Карабасс, Делассю, Меннесье** (Method of treating mineral coal distillation benzol. Carabasse Joseph, Delassus Marcel, Mennessier André) [Etablissement Public: Houilleres du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Пат. США 2680707, 8.06.54

Способ выделения чистых углеводородов из сырого каменноугольного бензола заключается: 1) в перегонке с выделением легкой фракции (отгоняется до 80°), бензольной фракции, толуольной фракции и остатка, содержащего ксилолы, высшие гомологи ксилола, полимеризующиеся стирол, индол и кумароновые соединения; 2) в обработке полученных фракций конц. H_2SO_4 и 3) во вторичной перегонке продуктов, после отделения от них H_2SO_4, для получения чистых в-в с отклонениями по т-ре кипения для бензола 0,6°; для толуола 0,95°. В. К.

4714 П. **Способ пиролиза нефтьсодержащих минералов, например, нефтеносных сланцев в псевдоожиженном состоянии в присутствии катализатора крекинга. Кребс** (Sätt att pyrolysera oljehaltiga mineral, t. ex. oljeskiffer i fluidiserat tillstand tillsamans med en krackningskatalysator. Krebs R. W.) [Standard Oil Development Co.]. Швед. пат. 142262, 22.09.53

Для пиролиза нефтесодержащих минералов, напр., нефтеносных сланцев, способных разлагаться при этом процессе в реакционную зону, содержащую перерабатываемый материал в тонкоизмельченном состоянии, вводится газ, при т-ре пиролиза и при такой скорости, что тонкоизмельченный материал превращается в турбулентную псевдожидкую суспензию твердых частиц в потоке газа. Распределение частиц в слое и их размеры таковы, что обеспечивают псевдоожиженное состояние во время пиролиза, причем тонкоизмельченный исходный материал добавляется в достаточном кол-ве к катализатору крекинга, средний размер частиц которого значительно больше среднего размера частиц исходного сырья после крекинга. Приведена схема установки. С. Г.

4715 П. **Обогащение генераторного газа. Парсонс** (Enrichment of fuel gas. Parsons W.). Англ. пат. 686472, 28.01.53 [Brit. Abstrs, 1953, **B1**, 705 (англ.)]

Генераторный газ обогащают путем непрерывного или периодич. инжектирования распыленной нефти, которую сжимают до высокого давления внутри газогенераторной установки при такой т-ре, чтобы нефть находилась постоянно в виде газа, смешиваемого затем с потоком генераторного газа. Поддержание нефти в газообразном состоянии достигается путем использования газогенератора с площадью колосниковой решетки меньше нормальной для данной мощности и применения очень высокого давления (выше 70 *кг/см²*) для распыления нефти. Дано описание аппаратуры. А. И.

4716 П. **Производство водяного газа и аналогичных продуктов** (Production de gaz à l'eau et analogues) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1071137, 25.08.54 [Chimie et Industrie, 1955, **73**, № 1, 86 (франц.)]

При прокаливании углеродистых материалов, подобных каменному углю, часть образующихся продуктов переводится в зону коксования, куда загружается каменный уголь, подвергающийся здесь сухой перегонке. При взаимодействии с водяным паром получают водяной газ или аналогичную газовую смесь, содержащую Co. Г. М.

4717 П. **Генератор водяного газа и способ его эксплуатации. Шнемильх** (Wassergaserzeuger und Verfahren zum Betreiben desselben. Schneemilch Alfred) [Damag A.-G.]. Пат. ГФР 906253, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8021—8022 (нем.)]

В непрерывно движущийся вниз поток топлива, примерно в середине его, вводится горячее дутье, а в нижнем конце — дутье для газификации, в то время как смесь водяного газа с паром отводится несколько ниже места подачи горячего дутья, так что топливо, при движении вниз, в верхней части шахты подвергается горячему дутью, а в нижней — газификации. Для получения газа, не содержащего N_2, давление водяного газа на выходе поддерживается более высоким, чем давление на входе горячего дутья, так что часть водяного газа постоянно переходит в зону горячего дутья и там сгорает. А. Г.

4718 П. **Электрохимическая система газификации. Горин** (Integrated gasification electrochemical system. Gorin Everett) [Pittsburgh Consolidated Coal Co.]. Канад. пат. 505990, 21.09.54

Процесс, осуществляемый в системе, состоящей из зоны газификации (ЗГ) и электрохимич. окислительно-восстановительной зоны (ЭЗ), включает р-цию пара и CO_2 с углем в ЗГ в условиях образования газообразного продукта, содержащего CO и H_2, подачу этого продукта и окисляющего газа раздельно в ЭЗ, где CO и H_2 окисляются соответственно в CO_2 и водяной пар и где часть их теплоты сгорания превращается в электрич. энергию; при этом т-ра в ЭЗ поддерживается более высокой, чем в ЗГ. Пар и CO_2, полученные в ЭЗ, возвращают в ЗГ, где поддерживается необходимая т-ра за счет тепла, вносимого из ЭЗ, устанавливают постоянное соотношение между паром и CO_2 в ЗГ и используют полученную электроэнергию. В другом варианте процесса газообразный продукт, получаемый в ЗГ, и воздух поступают раздельно в ЭЗ, где осуществляется электрохимич. р-ция при непосредственном теплообмене с ЗГ, причем большая часть тепла, требующегося в ЗГ, получается непосредственно из ЭЗ, а большая часть окисленных продуктов из ЭЗ возвращается в ЗГ без принудительного охлаждения. Из оставшейся части после теплообмена с воздухом, поступающим в ЭЗ, удаляются CO_2 и H_2O, после чего газ, свободный от этих в-в, возвращается в ЭЗ. Соотношение между паром и CO_2 в ЗГ также поддерживается постоянным. Предлагаемый процесс можно вести в серии ЗГ и ЭЗ, для этого несколько ЗГ и несколько ЭЗ соединяются последовательно так, что за каждой ЗГ следует ЭЗ и полученные в каждой ЗГ газообразные продукты поступают в соответствующую ЭЗ одновременно с окисляющим газом. Тепло для поддержания необходимой т-ры в каждой ЗГ получается из прилегающей ЭЗ.

Полученная в каждой ЭЗ электроэнергия используется. Приводится схема процесса. Г. Ш.

4719 П. Способ газификации угля. Мейленд (Method for gasifying coal. Mayland Bertrand J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат США 2657501, 3.11.53

Для газификации угля плотная масса материала типа гальки самотеком спускается через зону нагрева, где она нагревается до т-ры выше той, какую галька должна иметь на входе в зону обработки газов, через которую она также самотеком спускается в виде плотной массы, после чего регулируемый поток свободнопадающей гальки пропускается через полую зону коксования, куда в виде газовой суспензии вводят пылевидный уголь, который под влиянием излучаемого галькой тепла превращается в кокс, частицы которого в смеси с галькой самотеком спускаются через зону газификации. В нижнюю часть последней противотоком к спускающейся горячей массе гальки и кокса подают водяной пар, который реагирует с коксом, после чего образующиеся газы проходят через зону коксования и зону обработки газов, где нагреваются от горячей гальки до высокой т-ры, в результате чего большая часть содержащейся в газах органич. S превращается в H_2S. Обработанные таким образом газы выводятся из зоны обработки. Из нижней части зоны газификации удаляют гальку и подают ее в верхнюю часть зоны нагрева. Приведена схема установки. А. И.

4720 П. Способ неполного сжигания углеродистых материалов. Атуэлл (Method for partial combustion of carbonaceous materials. Atwell Harold V.) [The Texas Co.]. Пат. США 2681852, 22.06.54

Способ газификации твердого пылевидного топлива в CO и H_2 при р-ции с водяным паром и O_2 в условиях т-ры выше 1095° отличается устройством реактора, состоящего из двух камер (реакционных зон). Топливо и O_2 вводятся в I зону с сравнительно малой площадью поперечного сечения, где реагируют весь O_2 и часть топлива; продукты р-ции (газ + неиспользованное топливо) проходят во II зону, отличающуюся большим поперечным сечением, с противоположного конца которой поступает водяной пар, реагирующий с топливом. Образующиеся в I и II зонах газы смешиваются и выводятся из II зоны вблизи ввода в нее первичных продуктов р-ции из I зоны. В. К.

4721 П. Гидрирование пылевидного угля (Hydrogenation of powdered carbonaceous material such as coal) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 693582, 1.07.53 [Brit. Coal Utilis Res. Assoc. Monthly Bull., 1953, **17**, № 9, 402—403 (англ.)]

Для гидрирования пылевидного угля в псевдоожиженном состоянии потоком водорода предложено наносить на уголь катализатор ($FeCl_2$ или $SnCl_2$) путем опрыскивания, а затем смешивать с абсорбирующим материалом, таким, как кокс, песок, глина. В. К.

4722 П. Способ брикетирования мелкозернистого топлива, руды и др. Вебер (Verfahren zur Herstellung von Briketten aus feinkörnigen Brennstoffen, Erzen u. dgl. Weber Ludwig). Пат. ГФР 885089, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1864—1865 (нем.)]

Способ брикетирования предварительно высушенных до влажности ниже 1,5% исходных материалов заключается в смешении последних со связующей смесью, состоящей из каменноугольного и древесного пеков, и последующем нагревании с таким расчетом, чтобы перед прессованием т-ра массы была, по крайней мере, на 30° выше точки размягчения каменноугольного пека. Брикеты дополнительно нагревают до т-ры ~300° с целью более полного или частичного ококсовывания древесного пека. В. К.

4723 П. Процесс переработки торфа. Гардий (Procédé pour le traitement de la tourbe. Gardille G. M. F.). Франц. пат. 1025351, 14.04.53 [Chimie et Industrie, 1953, **70**, № 2, 220 (франц.)]

Способ обработки торфа отличается проведением двухступенчатой экстракции, сначала органич. р-рителем, предпочтительно нерастворимым в воде и кипящим ниже 200° (бензол, толуол, легкий бензин, уайт-спирт, дихлорэтан, монохлорбензол и т. д.), для извлечения воскоподобных в-в, которые отделяются с последующей обработкой лигноцеллюлозного остатка водн. р-ром щелочи для экстрагирования в-в, используемых в качестве удобрений. Органич. р-ритель регенерируется. И. А.

См. также: 3013, 4079, 4080

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

4724. Пути дальнейшей химизации нефтепереработки. Похожаев В. Д., Нефтяное х-во, 1953, **№ 6**, 53—55

Обсуждение некоторых вопросов дальнейшего развития технологии нефтепереработки (подготовка сырья, катализаторы и др.). В. Г.

4725. Подготовка дистиллатного сырья на каталитических крекинг-установках. Бондаренко Б. И., Нефтяное х-во, 1953, № 10, 40—45

Рассматриваются схемы подготовки дистиллатного сырья для каталитич. крекинга. Приводится 6 вариантов технологич. оформления секций подготовки сырья, которые можно разделить на две группы: 1) подготовительные секции низкого нагрева жидкофазного типа, характеризующиеся резким скачком т-ры сырья в зоне смешения его с горячим регенерированным катализатором, и 2) подготовительные секции высокого нагрева с парожидкофазным или парофазным питанием реактора. Б. Э.

4726. О термокаталитической очистке нефтепродуктов. Некрасов А. С., Каричева В. Н., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955, **6**, 89—99

Для обессеривания различных нефтепродуктов в присутствии Fe-контактов были использованы: восстановленная халиловская руда, содержавшая 69,62% Fe_2O_3, болотная руда, к которой перед восстановлением добавлялось 0,5% NiO, и хромовые квасцы из расчета 1,5% Cr_2O_3, невосстановленная, а также восстановленная халиловская руда с добавками окислов Cr, Ni, Al, Mn, Cu. Сырьем для обессеривания служили: керосин, газойль и мазут туймазинской нефти, отбензиненные туймазинская и ишимбаевская нефти, а также специально приготовленные керосиновые концентраты и искусств. смеси тиофена в C_6H_6 и в газойле, не содержащем S. Содержание S в сырье варьировало в пределах от 0,15 до 2,64%. Обессеривание проводилось при 300—510°, а большая часть опытов при 440—460°, в автоклаве под давл. 66—114 *ат* (в основном на остаточном сырье) и в трубке при атмосферном давлении (на дистиллатном сырье). Показано, что в паровой фазе в присутствии восстановленного Fe-контакта содержание S в газойле снижается на 62%, в керосине на 70%. В присутствии невосстановленного Fe-контакта с добавкой окислов металлов содержание S в керосине снижается на 60%, в сернистом концентрате на 80% и в дистиллате после обессеривания в автоклаве на 20%. При работе в автоклаве в присутствии восстановленного Fe-контакта содержание S снижается в газойле и мазуте на 47—60%, а в присутствии невосстановленного контакта на 41—46%. При доочистке автоклавного дистиллата H_2SO_4 содержание S снижается с 0,72 до

0,39%. В процессе обессеривания происходит крекинг, в результате которого образуется до 50% фракций, выкипающих до 200° (в автоклавных опытах) и содержащих 0,3—0,4% S в случае туймазинского сырья и 0,5—0,6% в случае ишимбаевского сырья. Во фракции 200—300° содержание S соответственно составляет 1—1,4% и 1,8—1,9%. Авторы делают заключение, что в присутствии Fe-контактов удаляются не содержащие S в цикле сернистые соединения; соединения, имеющие атом S в цикле, разрушению не подвергаются. Б. Э.

4727. **Расчет количества метанола, необходимого для предупреждения образования гидратов в природном газе. Джейкоби** (Calculation of methanol requirements to prevent formation of gas hydrates. Jacoby Robert H.), Gas (Los Angeles), 1955, **31**, № 2, 112—114 (англ.)

Уточнен ранее опубликованный метод расчета кол-ва метанола, необходимого для предупреждения образования гидратов. Составлены диаграммы для ускорения вычислений, приведен пример пользования предложенным методом расчета. П. Б.

4728. **Спирто-бензиновая смесь как моторное топливо. Мухаммед Афзал Фазили** (Power alcohol-petrol as fuel. Muhammad Afzal Fazili), Pakistan J. Sic., 1954, **6**, № 2, 113—116 (англ.)

Рассматривается проблема произ-ва спирта в Пакистане на основе мелассы — отхода сахарных з-дов с целью использования его в смеси с бензином в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Возможность произ-ва спирта на основе посевных площадей под сахарным тростником в 1952—53 гг. оценивается в 41000 $м^3$. Предлагается законодательным порядком внедрить добавку к бензину спирта в кол-ве 20—25%. Приводятся характеристики эксплуатационных качеств моторных топлив, полученных путем смешения бензина со спиртом, а также со стабилизаторами. Е. С.

4729. **Стабильность топлив для турбореактивных авиадвигателей. Джонсон, Финк, Никсон** (Stability of aircraft turbine fuels. Johnson C. R., Fink D. F., Nixon A. C.), Indust. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2166—2173 (англ.)

Потребность в топливах (Т) для турбореактивных двигателей (ТД) в США исчисляется на 1956 г. в 12 млн. *т*. При значительном увеличении этого кол-ва в военное время потребуется расширение пределов выкипания до 65—260° и вовлечение крекинг-компонентов. Т должно содержать ограниченное кол-во растворимых и нерастворимых смол и свободно проходить через фильтр к форсункам при эксплуатационных т-рах. Кроме стабильности при длительном хранении, возникает проблема стабильности при высоких т-рах, так как в некоторых типах самолетов Т используется для охлаждения масла, нагреваясь при этом до т-р порядка 150°. Для оценки стабильности Т используется ускоренное окисление его под давлением O_2 ~15 *ат* при 100° в течение 16 час. (ASTM D-873-49), с последующим определением смол; в стабильном Т их не должно образоваться более 20 *мг*/100 *мл*. Учитывая, что по спецификации на Т допускается только 10 *мг*/100 *мл*, предпочитают модификацию метода определения смол с продувкой паром при 230°, а не воздухом при 205°. Исследования, проведенные на дизельном топливе, показали, что наиболее плохо влияют в смысле образованиярастворимых и нерастворимых смол полисульфиды, затем высшие алифатич. меркаптаны, тиофенол и низшие алифатич. меркаптаны; S-соединения других типов практически инертны. Из N-соединений оказывает влияние только пиррол. Какой-либо зависимости между кол-вом смол в Т и изменением его т-ры застывания не обнаружено. Растворимые смолы мало влияют на фильтруемость Т, а нерастворимые снижают фильтруемость, но колич. соответствия не установлено; в последнем случае наличие даже малых кол-в воды вызывает ухудшение фильтруемости. Стабильность Т при высокой т-ре изучалась на стенде, включающем насос, теплообменник, 2-микронный фильтр и измерительные устройства. Т, предварительно профильтрованное через грубый фильтр и нагретое в теплообменнике до 120—200°, прокачивалось через фильтр в течение 2,5 час., причем регистрировался перепад давлений. Для стабильных Т он составлял 0,14—0,7 *ат*, для малостабильных более 2,8 *ат*. Оценка Т, по предлагаемому методу, соответствует их поведению в реальном двигателе. Применение рециркуляции давало расхождения с однократным прокачиванием малостабильных Т при наиболее высоких т-рах. Фильтрация на стенде холодного Т, а также нагретого и затем охлажденного Т с исследованием размера частиц с помощью электронного микрофотографирования приводит к заключению, что в процессе нагревания топлива происходит укрупнение мелко диспергированных смолистых частиц до размеров 0,1—1 μ в диаметре, мешающее их проходу через фильтр. В составе смолистых отложений обнаружены ароматич. кольца и преобладание карбоксильных и альдегидных групп. Действие присадок: более высококипящие Т вообще менее чувствительны к антиокислителям типа аминов и аминофенолов, чем бензины; обычные антиокислители и деактиваторы металлов мало влияют на стабильность Т для ТД при высокой т-ре, но хорошие результаты получены при применении моющих присадок, которые также улучшают фильтруемость Т при низких т-рах. В статье сведены результаты работ нескольких исследовательских организаций. З. С.

4730. **Тетраэтилсвинец. Врбашки.** (Tetraetilolovo. Vrbaški Teodor), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 1, 5—10, 56 (хорв.; резюме англ., франц., нем.)

Обзор развития технологии произ-ва тетраэтилсвинца (I) за последние 10 лет, применения I в качестве антидетонатора для горючего, катализатора для некоторых р-ций и ингредиента нового взрывчатого в-ва. Изложены теоретич. представления о механизме антидетонирующего действия I и данные по токсичности I, симптомах интоксикации I и терапии. Л. П.

4731. **Определение октанового числа автобензинов. Грант** (Octane determination of automotive gasolines. Grant J. A.), J. Instn. Automot. and Aeronaut. Engrs, 1954, **14**, № 4, 68—73 (англ.)

Описание стандартных методов определения октанового числа автобензинов, в том числе с применением детонометра нефтяной компании Филлипс. А. С.

4732. **Улучшение качества смазки 1-13. Облеухова О. С.**, Нефтяное х-во, 1953, № 1, 55—57

В стандарт на смазку 1-13 (ГОСТ 1632-42) внесены изменения. Новая смазка мягкой консистенции удлиняет срок службы подшипников более чем в 4 раза. Приведены сравнительные таблицы свойств смазок и продолжительности работы подшипников на испытуемых смазках. И. Ш.

4733. **Факторы, влияющие на поведение высокотемпературных консистентных смазок. Армстронг** (Factors affecting performance of high temperature greases. Armstrong Eldon L.), Iron and Steel Engr, 1954, **31**, № 9, 167—176 (англ.)

От хорошей консистентной смазки, эксплуатирующейся при высоких т-рах, требуется полная стабильность. Сюда относятся устойчивость смазки против чрезмерного размягчения либо затвердевания, окислительная стабильность, наличие и степень выпотевания масла, степень испарения масла или применяемой

синтетич. жидкости и др. Установление температурных пределов, в которых применяются различные смазки, дает возможность выделить три типа этих продуктов: Са-смазки, другие смазки на масляной основе и смазки на синтетич. основе. Кроме того, применяются твердые смазки типа графита и MoS_2. Кальциевые смазки можно применять при т-рах до 70—95°, другие смазки на аналогичной основе, загущенные мылом и немыльные, могут быть использованы при т-рах до 155—175°, а из числа смазок на синтетич. основе, работоспособных в пределах т-р до 230—290°, только 1—2 силиконовые смазки выдерживают длительную работу; при еще более высоких т-рах приходится применять твердые смазки. К числу факторов, влияющих на поведение высокотемпературных смазок, автор относит элементы состава, т. е. типы загустителя и жидкой фазы, типы антиокислителей и других присадок, а также физ.-хим. свойства. Наиболее употребительными присадками в смазках являются ингибиторы окисления, представляющие собой в-ва фенольного типа, ароматич. амины, диалкилселениды. Коллоидальная структура загустителя — дисперсной фазы в смазке, определяет структуру последней. Устойчивость смазок против разрушения в условиях эксплуатации является функцией величины и формы частиц дисперсной фазы. У смазок с масляной дисперсионной средой выделение масла тем ниже, чем меньше волокна дисперсной фазы и чем выше вязкость дисперсионной среды. М. Х.

4734. Регенерация масел, загрязненных консистентными мазями, К о л о т е н к о Ф. В., Нефтяное х-во 1953, № 7, 53—54

Отработанные масла, загрязненные смазками, обрабатываются 5% жидкого стекла уд. в. 1,3 при 80—90°. Смазки коагулируют и оседают на дно, после чего масло фильтруется и, в случае небходимости, дополнительно регенерируется обычными методами. В. С.

4735 К. Каталитическая полимеризация олефинов в моторное топливо. П а у ш к и н Я. М., М., Изд-во. АН СССР, 1955, 184 стр. с илл., 8 р. 50 к.

4736 П. Обработка жидких углеводородов в присутствии твердых катализаторов. Т о м а с (Process for the treatment of fluid hydrocarbon reactants with solid contact materials. T h o m a s C h a r l e s L.) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 499243, 12.01.54

Предлагается усовершенствование процесса обработки углеводородов, находящихся в парообразном состоянии, в слое твердых частиц катализатора. Этот слой тугоплавкого порошкообразного катализатора поддерживается в реакционной зоне в псевдоожиженном состоянии путем пропуска углеводородного сырья, а затем регенерирующего агента; указанные в-ва проходят вверх через слой частиц с линейной скоростью, препятствующей осаждению последних из плотного слоя с высокой конц-ией катализатора. К этому слою примыкает дисперсная фаза с более низкой конц-ией катализатора. Потоки продуктов конверсии и регенерирующего агента, соответственно, удаляются из указанной дисперсной фазы в точке, лежащей выше линии раздела между плотной и дисперсной фазами. Сравнительно малые кол-ва катализаторного порошка, унесенного названными потоками, отделяются и возвращаются в плотный слой. Продукты конверсии и регенерирующий агент могут быть удалены из зоны р-ции через разделительную зону, которая непосредственно примыкает к дисперсной фазе в реакционной зоне, а порошок катализатора непрерывно возвращается в псевдоожиженный плотный слой в точке ниже его верхнего уровня. В качестве регенерирующего агента могут быть применены жидкость, либо кислородсодержащий газ, с помощью которого выжигаются отложения, образовавшиеся на частицах катализатора. В этом случае в зоне регенерации поддерживается давление, существенно более низкое, чем в реакционной зоне, в которой процесс конверсии осуществляется под давлением выше атмосферного. Приведена схема установки. Д. С.

4737. Удаление органически связанного хлора из углеводородных фракций. Х е п п (Dechlorination of hydrocarbons containing organic chlorine. H e p p H a r o l d J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2673226, 23.03.54

Способ удаления остаточных кол-в органически связанного Cl из продуктов конверсии углеводородов, проводившейся на $AlCl_3$ в качестве катализатора, заключается в контактировании отделенных от катализатора хлорсодержащих продуктов с жидким, активированным комплексным ($AlCl_3$+углеводород) катализатором, содержащим свободный $AlCl_3$, который характеризуется теплотой гидролиза 280—375 *кал/г.* Приведена схема технологич. процесса. Л. О.

4738 П. Каталитический крекинг углеводородных фракций на алюмосиликатном катализаторе с порами определенного размера. К и м б е р л и н, Г л а д р о у (Catalytic cracking of hydrocarbon oils with specific pore size silica-alumina catalysts. K i m b e r l i n C h a r l e s N., Ir., G l a d r o w E l r o y M.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2694673, 16.11.54

Предложено проводить каталитич. крекинг смеси нафтеновых (I) и парафиновых (II) углеводородов с целью получения более низкокипящих углеводородов на композиции из двух алюмосиликатных катализаторов с разным диаметром пор. Катализатор со средним диаметром пор 60—100 А преимущественно способствует крекингу I, оставляя неизменными II, а катализатор со средним диаметром пор 20—40 А, наоборот, ускоряет разложение II, не затрагивая I. Необходимое соотношение между кол-вами обоих катализаторов определяется соотношением I и II в сырье. А. К.

4739 П. Превращение углеводородов с помощью активной катализаторной смеси, содержащей кремнезем. М о р р е л л (Conversion of hydrocarbons with an active silica composited catalyst mixture. M o r r e l l J a c q u e C.). Пат. США 2670321, 23.02.54

Процесс превращения более высококипящих углеводородов в более низкокипящие высокооктановые углеводороды, пригодные в качестве моторного топлива, состоит в конверсии указанного сырья при соответствующих т-ре и объемных скоростях в присутствии катализатора, представляющего собой тесную и агломерированную смесь активного SiO_2, активной окиси титана и дегидрогенизационного компонента гелеобразного окисла, являющегося активной окисью хрома, молибдена или ванадия. Эти окислы берутся в кол-ве 1—10% от смеси. А. Ч.

4740 Д. Способ каталитического гидрирования углей, смол, нефтей и аналогичных материалов под давлением. З и м о н, Ф ю н е р, М и х е л ь, Ш н е й д е р (Verfahren zur Katalytischen Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen und ähnlichen Stoffen. S i m o n W a l t e r, F ü n e r W i l h e l m von, M i c h a e l W i l h e l m, S c h n e i d e r W i l h e l m) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 881642, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2310—2311 (нем.)]

Способ приготовления катализатора для гидрирования углей, смол, нефтей и аналогичных материалов под давлением, содержащего кремневую к-ту или силикаты и соединения металлов V и VI группы периодич. системы, заключается в том, что золь кремневой к-ты или ее гель, содержащий воду, смешивается с легко или трудно растворимыми соединениями Mg, в данном

случае с применением волокнистой основы. Полученная смесь полностью или частично высушивается при т-ре ~200°, после чего добавляются упомянутые соединения металлов и вся смесь нагревается до высокой температуры. Б. Э.

4741 П. Гидроформинг нефтяного сырья (Hydroforming of naphthas) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 714061, 25.08.54 [Petroleum, 1954, 17, № 12, 452 (англ.)]

Предложен двухступенчатый процесс гидроформинга нефтяных фракций. В 1-й ступени смесь сырья с H_2 ароматизируется в отсутствие фтористых соединений на твердом катализаторе, представляющем собой MoO_3 на носителе, содержащем Al_2O_3, при 400—565° и давл. 1—70 *ат*; продолжительность обработки в 1-й ступени должна практически обеспечить завершение процесса ароматизации значительной части сырья. Продукты 1-й ступени контактируются затем при 400—620° и давл. 1—210 *ат* с катализатором, содержащим окисел или сульфид элемента VI группы, в присутствии фтористых соединений. Процесс обеспечивает наличие большого процента компонентов с высокой детонационной стойкостью в получаемом продукте. Н. К.

4742 П. Обессеривание дистиллатных топлив. Арнолд (Desulfurization of distillate fuels. Arnold Robert C.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2673830, 30.03.54

Процесс очистки нефтяного дистиллата прямой гонки с высоким содержанием S, кипящего в пределах 165—300°, состоит в обработке его при т-ре от +20° до —40° жидким SO_2, взятым в кол-ве, достаточном для образования отдельной фазы, но не более 400 об.%, считая на дистиллат, а также SO_3 в кол-ве 1—5 об. %. После отделения от экстракта рафинатного слоя и регенерации из него р-рителя получают очищ. дистиллат с существенно сниженным содержанием серы. Е. С.

4743 П. Получение простых полиэфиров. Копелин (Production of polyethers. Copelin Harry B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2694093, 9.11.54

Предложен процесс получения диметоксиоктана или диметоксидекана, включающий р-цию метоксихлорбутана или метоксихлорпентана с Mg при 130—160° в р-ре одного из следующих углеводородов: толуола, ксилола, этил-, пропил- или *трет*-бутилбензола. Е. П.

4744 П. Производство синтез-газа. Хадсон (Manufacture of synthesis gas. Hudson Thomas B.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2661270, 1.12.53

Улучшение в произ-ве (путем р-ции CH_4 с водяным паром) синтез-газа, содержащего H_2 и CO с молярным избытком H_2 по отношению к CO, заключается в том, что смесь CH_4 с водяным паром пропускают сверху вниз через вертикальную реакционную камеру (РК) прямотоком с массой огнеупорной гальки, предварительно подогретой до т-ры, достаточной для осуществления требуемой р-ции, в силу эндотермичности которой т-ра в РК понижается по направлению потока. Одновременно в РК в нескольких точках по ходу газа вводят катализатор таким образом, чтобы повышалась его активность по направлению потока газа, что должно компенсировать неблагоприятное влияние снижения т-ры на ход р-ции в нижней части РК. Гальку выводят из РК снизу, повторно подогревают и возвращают в цикл через верхнюю часть РК. Катализатор отделяют от гальки, причем часть его регенерируют, а остальное кол-во возвращают в процесс без регенерации. В первой по ходу газа точке подают только нерегенерированный катализатор, в следующих точках (кроме последней) к нему добавляют во все возрастающих кол-вах регенерированный катализатор, а в последней точке подают только регенерированный катализатор, чтобы повышение активности катализатора по ходу газа обеспечивало одинаковую скорость р-ции во всей РК, несмотря на снижение т-ры и уменьшение конц-ии реагентов. Приводится схема установки. А. И.

4745 П. Способ и аппаратура для производства синтез-газа. Мейленд (Process and apparatus for the manufacture of synthesis gas. Mayland Bertrand) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2655442, 13.10.53

Улучшенный способ произ-ва синтез-газа, состоящего из CO и H_2, заключается в том, что внутри камеры, футерованной огнеупором, сжигают в горелке природный газ (ПГ) с O_2 при т-ре выше 1480°; продукты горения, содержащие CO, CO_2, H_2O, H_2 и непрореагировавший ПГ, быстро охлаждают до т-ры ниже 1260°, но не ниже той, которая нужна для последующей ступени конверсии углеводородов с H_2O, подаваемой по окружности вокруг горелки так, чтобы она смешивалась с выходящими из горелки горячими газами. Охлажденные газы пропускают через катализатор реформинга, в результате чего непрореагировавшая часть ПГ конвертируется, образуя добавочное кол-во синтез-газа. Усовершенствованный аппарат для произ-ва синтез-газа, содержащего CO и H_2 в соотношении 1 : 2, состоит из реакционной камеры, представляющей собой металлич. корпус, футерованный внутри огнеупорным материалом, с аксиально расположенными в крышке камеры отверстиями для подачи ПГ и O_2; горелки для сжигания ПГ с O_2; большого числа охлаждающих устройств, размещенных радиально в крышке камеры вокруг горелки так, чтобы охлаждающий поток в виде конуса окружал выходящие из горелки продукты горения; перфорированной плиты, установленной внизу камеры для размещения твердого катализатора, и отверстия в нижней части камеры для отвода полученного синтез-газа. Приводится схема установки. А. И.

4746 П. Способ удаления из газов органических сернистых соединений. Бакли (Process for removing organic sulphur compounds from gases. Buckley James W. A.) [Gas Council]. Англ. пат. 719159, 24.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4974—4975 (англ.)]

Органические S-соединения, содержащиеся в газах, получаемых газификацией угля и конверсией углеводородсодержащих газов с паром и воздухом или O_2, удаляют путем: а) каталитич. превращения органич. S в H_2S при 200—400°; б) каталитич. окисления полученной газовой смеси воздухом или O_2 при 250—350°, с превращением H_2S в SO_2, в присутствии щелочи для удаления образующегося SO_2. В качестве катализатора, способствующего переходу органич. S в H_2S, применяют соединения Cu, Cr, Ni, Co или Mo, содержащие сульфидную S, или смеси этих соединений; для окисления H_2S употребляют смеси Mn, Ni, Co или Fe, либо их солей или окислов, с Cr, V или W, либо солями или окислами последних. Катализатор для окисления применяют в смеси со щелочью в соотношении 1—5 ч. зерен щелочи на 1 объемн. ч. зерен катализатора. Зерна должны быть разной величины, чтобы в отработанном виде их можно было разделить путем просеивания. Каталитич. окисление проводят со скоростью 1500—5000 объемов газа на 1 объем катализатора в 1 час. В. У.

4747 П. Моторное топливо. Хейуэрт, Джонак, Хиккок, Матушак (Motor fuel. Haworth Joseph P., Jonach Fredrick Lowell, Hickok John E., Matuszak Alfred H.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2701754, 8.02.55

Для улучшения свойств бензина, обусловливающих приемистость двигателя, к нему добавляется 0,1—1 об. % алифатич. с разветвленной цепью и двумя функциональными группами соединения, состоящего из

углерода, водорода и кислорода и содержащего 6—21 атомов С в молекуле; при этом, по крайней мере, две трети указанного кол-ва атомов С находятся в наиболее длинной цепи молекулы. Наиболее длинная цепь представляет собой алифатич. или оксиалифатич. группу, в которой две не смежные функциональные группы присоединены к неконцевым атомам С. Каждая из этих функциональных групп удалена от концов цепи не более, чем на 2 атома С. Функциональные группы представляют собой метилольный или гидроксильный радикалы. А. Ч.

4748 П. Синтез углеводородов. Мартин (Hydrocarbon synthesis reaction. Martin Homer Z.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2662912, 15.12.53

Способ синтеза углеводородов из CO и H_2 состоит из двух ступеней: приготовления газа для синтеза и превращения его в углеводороды. Исходные метансодержащие газы (I) превращают при соответствующих т-ре и давлении в H_2 и CO, что осуществляется путем взаимодействия I в зоне приготовления газа для синтеза с порошкообразной окисью металла (II), в псевдоожиженном состоянии, которая при этом восстанавливается, хотя бы частично, до металла. Последний переводят в регенерационную зону, где обрабатывают воздухом при т-ре на 40—95° выше, чем в зоне приготовления газа для синтеза. Регенерированную II с добавкой некоторого кол-ва горячего металла (для возмещения тепловых потерь) снова направляют на контактирование с I. Образующиеся газы, содержащие CO и H_2, контактируют в зоне синтеза при соответствующих условиях т-ры и давления с порошкообразным катализатором в псевдоожиженном состоянии, выводят из этой зоны пары углеводородов и охлаждают их, в результате чего часть паров, представляющих в обычных условиях жидкость, ожижается. Несконденсировавшиеся пары частично рециркулируют и направляют обратно в зону синтеза. Из другой части несконденсировавшихся паров отделяют углеводороды C_3 и более тяжелые, а углеводороды, содержащие главным образом C_1 и C_2, снова рециркулируют в зону приготовления газа для синтеза. Приведена схема установки. Б. М.

4749 П. Получение углеводородов, выкипающих выше 290°, гидрированием окиси углерода. Кёльбель, Аккерман (Verfahren zur Herstellung von vorwiegend oberhalb 290° siedenden Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung. Kölbel Herbert, Ackermann Paul) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ГФР 907648, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6393 (нем.)]

Окись углерода гидрируется в псевдоожиженном слое в присутствии активных Fe-катализаторов, содержащих не менее 95 вес. % окислов Fe и 0,7—5,0 вес.% щел. соединений характера окислов. Наличие щелочи в катализаторе поддерживается путем непрерывного или периодич. введения ее в псевдоожиженный слой. Высококипящие продукты синтеза, выходящие из реакционного пространства отдельно от конечного газа, выделяются из катализаторной суспензии фильтрацией либо непрерывно, либо через короткие промежутки времени. Б. Э.

4750 П. Способ каталитического получения углеводородов, например изобутана, из окиси углерода и водорода. Фишер, Пихлер, Цизекке (Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Isobutan, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Fischer Franz, Pichler Helmut, Ziesecke Karl-Heinz), [Studien- und Verwertungs-G. m. b. H.]. Пат. ГФР 890501, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9201 (нем.)]

Способ каталитич. получения углеводородов, в частности изобутана, из CO и H_2, проводят в одном процессе с применением Th-катализаторов, свободных от элементов группы Fe, а также от V, Cr и Mo, в интервале давлений и т-р, ограниченном, с одной стороны, условиями 10 *атм*/480°, 100 *атм*/425° и 1000 *атм*/350° и, с другой: 10 *атм*/600°, 100 *атм*/600° и 1000 *атм*/600°. Лучшие выхода топлива с высокими о. ч. и содержанием изобутана при однократном пропуске получаются в интервале 10 *атм*/500°, 100 *атм*/450° и 1000 *атм*/400°, а также 10 *атм*/550°, 100 *атм*/550° и 1000 *атм*/550°. В качестве катализатора может служить ThO_2, осажденная на носителях из $Th(NO_3)_4$. В. Щ.

4751 П. Метод увеличения выхода водорастворимых химических продуктов при синтезе углеводородов. Крацер (Method for increasing yield of water-soluble chemicals in hydrocarbon synthesis. Kratzer Myron B.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2681924, 22.06.54

Предлагается метод увеличения выхода водорастворимых хим. продуктов в процессе синтеза углеводородов из смеси CO и H_2 в реакционной зоне, содержащей тонкоизмельченный Fe-катализатор. Р-ция интенсифицируется с тем, чтобы превращение CO составило 70—83% от поданного кол-ва путем контактирования указанного катализатора со свежим газом, содержащим, в основном, H_2 и CO в соотношении 1,5—2 при 315—355° и давл. 19—28 *кг/см²*. Образующиеся газообразные и, в обычных условиях, жидкие углеводороды, а также окисленные органич. соединения выводят из реакционной зоны, причем из потока, содержащего газообразные и жидкие углеводороды, водорастворимые органич. соединения CO_2, Co и H_2 выделяют водорастворимые органич. соединения и газообразные углеводородные компоненты, возвращая последние обратно в реакционную зону так, что в общем газовом потоке 1,2—2 объема рециклизованных газов приходятся на 1 объем свежего газа. Д. С.

4752 П. Способ удаления жирных кислот из реакционных газов и паров процесса гидрирования CO, содержащих углекислоту. Оме (Verfahren zur Entfernung von Fettsäuren aus den Kohlensäurehaltigen Reaktionsgasen und Dämpfen der Kohlenoxydierung. Ohme Wolfram) [Dortmunder Paraffinwerke G. m. b. H.]. Пат. ГФР 894553, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10151 (нем.)]

Незначительные кол-ва жирных к-т (I), содержащихся в реакционных газах при синтезе подсредним давлением, должны быть удалены из конечного газа перед отделением жидких продуктов. При этом возникает затруднение, состоящее в том, что применяемый для нейтрции р-р Na_2CO_3 (II) вследствие высокого содержания в газах CO_2 переходит в $NaHCO_3$, не совсем пригодный для абсорбции I. Так как превращение II в $NaHCO_3$, зависящее от давления и т-ры, идет во времени, то продолжительность соприкосновения паров, содержащих I, с II делают столь коротким, что в конечном щел. р-ре содержится еще не менее 20% (лучше 20—50%) неизменного II. Это достигается проще всего путем ввода II в нижнюю часть газового потока или в нескольких местах его на различной высоте; в последнем случае р-р отводится также из нескольких мест, находящихся на различной высоте. Б. Э.

4753 П. Получение железных катализаторов для гидрогенизации окиси углерода. Кёльбель, Рушенбург (Process for the production of iron catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide. Kölbel H., Ruschenburg E.) [Rheinpreussen A.-G. fuer Bergbau und Chemie]. Англ. пат. 708953, 12.05.54

Железный катализатор для гидрогенизации CO получают осаждением из водн. р-ра соли Fe, причем кис-

лотный радикал этой соли должен обладать способностью к образованию водорастворимых солей щел.-зем. металлов. Применяемый осадитель является минералом и берется в виде тонкодисперсного порошка, образующего при нагревании окислы щел.-зем. металлов и содержащего не более 1 вес. % силикатов, растворимых в р-ре для осаждения. Соли щел.-зем. металлов осаждаются затем из р-ра путем добавления соответствующего щелочнометаллич. соединения.
И. Р.

4754 П. **Аппаратура для регулирования реакций с синтез-газом.** Хейс (Apparatus for controlling synthesis reactions. Hays George E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2702238, 15.02.55

Система автоматич. регулирования процесса синтеза углеводородов из CO и H_2, в котором реакционная смесь получается в результате конверсии CH_4 и отходящих газов кислородом и водяным паром. Система состоит из датчиков, расположенных на линиях подачи пара, O_2, CH_4, синтез-газа и отходящих газов синтеза,и связанных с датчиками автоматич. устройств, регулирующих поступление газа в реактор и конвертор. Приводится схема.
В. Щ.

4755 П. **Способ получения стабильного бензина, не содержащего ароматических меркаптанов.** Стрикленд, Льюис, Мак-Кленнэн (Process for stabilizing gasoline and for recovering aromatic mercaptans therefrom. Strickland Barney R., Lewis Emil H., McClennan John K.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 503209, 25.05.54

Способ получения стабильного крекинг-бензина содержит следующие ступени: каталитич. крекинг газойля, кипящего выше 205° и содержащего >0,8% серы; разгонка продуктов крекинга и выделение бензиновой фракции, практически свободной от H_2S, но содержащей значительные кол-ва меркаптанов, имеющих, в. основном, ароматич. природу. Для получения из дистиллата свободного от меркаптанов и стабильного в отношении смолообразования бензина, дистиллат обрабатывают не содержащим кислорода водн. р-ром щелочи, уд. в. 1,04—1,38, причем кол-во добавляемой щелочи составляет 5—20% от объема бензина каталитич. крекинга; обработка производится также в отсутствие кислорода. Приводится схема установки.
В. З.

4756 П. **Экстрактивное фракционирование нефтяных углеводородов путем обработки мочевиной** (Extractive fractionation of hydro-carbon oils by formation of urea adducts) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 704439, 24.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 183 (англ.)]

Очистка нефтяных фракций, в частности лигроина, бензина, полученного термич. реформингом лигроина, с целью получения высокооктанового топлива производится обработкой пересыщенным 50—80%-ным р-ром мочевины в трехкомпонентном р-рителе, состоящем из воды, водорастворимого одноатомного спирта или кетона и эмульгирующего агента, напр. аминоспирта. Получаемая эмульсия разбивается добавлением р-рителя. Верхний рафинатный слой содержит нафтены, сильноразветвленные углеводороды и ароматич. углеводороды. Нижний слой (суспензия), содержащий аддукт мочевины с неразветвленными и слаборазветвленными углеводородами, может быть разложен, в результате чего получаются углеводороды, пригодные для реформинга, т. е. получения высокооктановых продуктов, и регенерированная мочевина, возвращаемая в процесс. Пример: 37%-ный р-р мочевины в смеси 3 ч. 80%-ного метанола и 1 ч. этиленгликоля готовится при 37°, охлаждается до 20° и энергично перемешивается с дистиллатом, подвергнутым термич. реформингу, с пределами кипения 40—200° (100 ч.), в течение 1 часа при 50°. Тиксотропная эмульсия разлагается 90%-ным метанолом с т. кип. 88° (27 ч.), с получением после осаждения рафината с выходом 87 об.% и октановым числом 75,4, по сравнению с 71,4 для исходного сырья. Нижний слой нагревается до 40°, выделяющиеся углеводороды отделяются, после чего остается ненасыщ. р-р мочевины и измененный трехкомпонентный р-ритель; р-р регенерируется для повторного использования.
Е. С.

4757 П. **Получение бензинов предельного характера с улучшенными антидетонационными свойствами.** Динсли (Production of saturated gasolines with increased antiknock properties. Deanesly Richard M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2684325, 20.07.54

Предложен процесс улучшения испаряемости и антидетонационных свойств бензинов, применяемых в двигателях внутреннего сгорания. Газовый бензин фракционировкой разделяется на сравнительно высококипящую (135—205°) и низкокипящую (C_4—135°) фракции, последнюю подвергают термич. крекингу, причем из продукта крекинга выделяют легкую углеводородную фракцию с концом кипения не ниже 38°, содержащую газообразные и жидкие олефины. Высококипящая фракция подвергается реформингу на катализаторе и из продукта реформинга выделяется средняя фракция с промежуточными интервалами выкипаемости. Эту фракцию смешивают с указанной выше легкой фракцией, содержащей ароматич. углеводороды. Полученную смесь подвергают одновременно полимеризации и алкилированию. Остаточные жидкие фракции из продуктов крекинга, реформинга и полимеризации, выкипающие до ~205°, смешиваются; полученный продукт представляет собой моторное топливо с улучшенными свойствами. Приведена схема технологич. процесса.
Н. К.

4758 П. **Производство ароматического бензина.** Шепардсон (Production of an aromatic gasoline. Shepardson Robert M.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 499930, 9.02.54

Производство компонента авиационного бензина с высоким содержанием ароматич. углеводородов (АУ) методом высокотемпературного скоростного крекинга отличается тем, что фракция 120—205° каталитич. гидроформинга, содержащая 75—85 об.% АУ, нагревается при 650—870° в течение времени от 10 сек. до долей секунды. Для высоких т-р требуется меньшее время контакта с целью превращения неароматич. соединений в олефины и диолефины, а высококипящих АУ в низкокипящие АУ. Продукты р-ции, выходящие из ступени высокотемпературного крекинга, подвергаются мгновенному охлаждению. Затем, из продуктов крекинга извлекаются неароматич. компоненты и выделяется фракция, по т-ре кипения соответствующая авиационному бензину и содержащая по преимуществу АУ. Эта фракция, кипящая в пределах 75—170°, содержит >95% АУ. Дается принципиальная схема процесса.
П. Т.

4759 П. **Композиции углеводородных топлив, обладающие антикоррозионными свойствами** (Hydrocarbon fuel compositions having antirusting properties) [California Research Corp.]. Англ. пат. 717673, 3.11.54 [Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 3, 62 (англ.)]

Для снижения коррозии линий перекачки к базовому углеводородному топливу с пределами кипения, характерными для бензина, добавляется до 0,01 вес.% растворимого в нефтепродукте сульфоната Pb. Такие

Pb-соли сульфокислот получают обработкой нефтяных дистиллатов кислотой. Е. С.

4760 П. Производство моторного топлива. Мак-Нилл (Production of motor fuel. McNeill Eric) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Канад пат. 495356, 18.08.53

Патентуется непрерывный процесс и аппаратура для алкилирования изопарафина, напр. изобутана или изопентана, олефином при низкой т-ре в пределах от —10 до —30° путем контактирования в струе в присутствии серной к-ты высокой начальной конц-ии. Олефиновый компонент добавляется частями для создания низкой начальной конц-ии олефина в проточной реакционной смеси. Кратность изопарафина к олефину в циркулирующем потоке поддерживают значительно большую (немного более 300 : 1), чем в свежем сырье. Поэтому олефин быстро распределяется в смеси и расходуется на алкилирование изопарафина в условиях большого разбавления алкилирующего агента и сильной турбулентности, приводящих к высоким скоростям р-ции. Процесс осуществляется в несколько последовательных ступеней, на каждой из которых имеются циркуляционный насос, реактор, через который непрерывно проходят реагирующие в-ва и к-та, и сепаратор для отстаивания реакционной смеси. Углеводороды, образующиеся при р-ции вместе с непрореагировавшими изопарафинами, отделяются как верхний слой от к-ты, раздельно возвращаясь в цикл для повторного использования на соответствующие ступени процесса. Приводится схема установки. И. А.

4761 П. Процесс превращения углеводородов. Меррей, Хенсел (Hydrocarbon conversion process. Murray Maurice J., Haensel Vladimir) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2689208, 14.09.54

Предложен процесс, в котором бензин, содержащий нафтены, разделяется фракционированием на тяжелую фракцию, выкипающую при т-ре $>85°$, и легкую фракцию с пределами кипения 65—85°, содержащую метилциклопентан и циклогексан. Легкая фракция подвергается реформингу путем пропуска вместе с H_2 через слой катализатора, содержащего Al_2O_3, галоидные соединения и металл группы Pt, при 400—540° и давл. 3,5—28 *ат*. Пропуск легкой фракции заканчивается, когда активность катализатора падает ниже допустимого предела. После этого через слой катализатора пропускают смесь тяжелой фракции с H_2 при 400—540° и давлении не менее 35 *ат* до тех пор, пока его активность не возрастет достаточно заметно. Приводится схема установки. Н. К.

4762 П. Принцип работы пульсирующих реактивных двигателей и парафинистое углеводородное топливо для них. Ширмер, Куигг, Бриттон (Paraffin hydrocarbon fuel for and method of operating pulse jet engines. Schirmer Robert M., Quigg Harold T., Britton Sylvester C.). Пат. США 2688840, 14.09.54

Предлагается усовершенствованный рабочий процесс пульсирующего реактивного двигателя, в котором топливо совместно с воздухом впрыскивается в переднюю часть первичной зоны; топливо содержит не более 10 об.% изопарафинов, не менее 50 об.% нормальных парафинов, выкипающих в интервале 65—260° и от 5 до 20 об.% нормальных парафинов, выкипающих в интервале от —7 до 65°. Воспламенение топливной смеси происходит от ударной волны, возникающей при взрыве. Повторяющиеся циклы впрыска, сгорания и выхлопа приводят к повышению т-ры в двигателе в пределах 430—2500°. М. П.

4763 П. Смазочные составы (Lubricating compositions) [Wakefield and Co., Ltd, C.C.W.]. Англ. пат. 713423, 11.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2919, 694 (англ.)]

Патентуются смазочные составы, приготовленные на основе касторового масла и применяющиеся для смазки шестерен и подшипников. К смазкам для предотвращения окисления и смолообразования прибавлены 0,05—2% Sn- или Sb-нефтяных сульфонатов и 0,1—5% сложного амина. Может быть добавлен ингибитор коррозии — сложный эфир фосфористой к-ты (англ. пат. 574445) и сложный амин (англ. пат. 588864). Д. С.

4764 П. Смазочный состав. Симор, Дьюк (Lubricant composition. Seymour George W., Duke Marshall) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 506947, 2.11.54

Смазочный состав содержит, в основном, 50—70 (лучше 60) вес. ч. минер. масла с примесью 5—15 (предпочтительно 9) вес. ч. моно-*н*-деканового эфира H_3PO_4, 10—30 (предпочтительно 20) вес. ч. диэтаноламиноэтилового эфира лауриновой к-ты, 1—4 (лучше 2) вес. ч. триэтаноламина и 1—4 (лучше 2,5) вес. ч. диамилфенола. Е. П.

4765 П. Коллоидальные составы. Виноград, Стросс, (Colloidal compositions and derivatives thereof. Vinograd Jerome Rubin, Stross Fred H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2671758, 9.03.54

Маслянистая жидкость органич. происхождения стабилизируется против разложения, ведущего к образованию загрязнений кислого характера, и продуктов распада определенным кол-вом диспергируемой в масле моющей добавки, являющейся фосфатидом, жирным маслом, или подвергнутым действию тихого разряда жирным или минер. маслом, солями многовалентного металла с карбоновой и сульфокислотами, фосфорнокислой солью многовалентного металла или многовалентнометаллич. солью продукта алкилфенол-формальдегидной конденсации. Прибавляется также небольшое кол-во коллоидального металлсодержащего неорганич. основания с размером колл. частиц в пределах 0,001 — 1,0 μ, получаемого в результате р-ции неорганич. соли многовалентного металла и алкоголята щел. металла и приготовляемого в органич. р-рителе. Патентуется также усовершенствованный способ получения нефтяных сульфонатов путем непосредственной нейтр-ции кислого масла, содержащего в растворенном виде сульфокислоты, безводн. металлсодержащим неорганич. основанием колл. характера, с размерностью частиц от 0,001 μ до 0,5 μ. М. Х.

4766 П. Масляный состав, предохраняющий от коррозии. Бартлетт, Кершенбаум, Рудел (Rust preventive oil composition. Bartlett Jeffrey H., Kirshenbaum Abraham D., Rudel Harry W.), [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2680094, 1.06.54

Предлагается состав, задерживающий коррозию и, в основном, состоящий из 95—99,9 вес.% минер. смазочного масла, 0,05—4,5% растворимых в масле металлич. солей нефтяных сульфокислот и 0,005—1% сложных эфиров алифатич. спиртов и этилендиаминтетрауксусной к-ты. Эфиры имеют в каждой спиртовой группе не менее 8 и не более 18 атомов С. М. Х.

4767 П. Незамерзающие составы. Баркер (Antifreeze compositions. Barker Robert C.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2692860, 26.10.54

Предлгается постоянный антифризный состав, представляющий собой, в основном, этиленгликоль $\sim$0,5 вес.% азотистокислого натрия, 0,2 вес.% пятидесятипроцентного водн. р-ра натрий-меркаптобензотиазола и $\sim$1,0 вес.% циклогексиламина. М. Х.

См. также: 3398, 3745, 3746, 4127, 4248, 5218

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

4768. **Каталитическая дегидратация этилового спирта до этилена с применением индийских бокситов.** Джоши, Пай (The catalytic dehydration of ethanol to ethylene with Indian bauxites. Joshi H. K., Pai M. U.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 9, 619—625 (англ.)

Испытана активность 7 сортов индийских бокситов и 4 сортов глинозема, при дегидратации C_2H_5OH до C_2H_4. Испытания велись в реакторе из мягкой стали с объемом каталитич. пространства 1 *л*. При т-ре ~360° превращение составило больше 90%, и во многих случаях получаемый газ содержал больше 95% C_2H_4. 3 сорта бокситов дали наибольшее превращение при скорости больше 1 *г* спирта на 1 *мл* объема катализатора в 1 час. 5 сортов катализатора не обнаружили потери активности при непрерывных испытаниях в течение 15 дней. При более низкой т-ре (~305—310°) происходит заметное образование диэтилового эфира, и C_2H_4 получают с плохим выходом. В. У.

4769. **Растворимость рицинолеата олова в различных растворителях.** Мерз (Solubility of tin ricinoleate in solvents. Merz A.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, **32**, № 3, 177 (англ.)

Sn^{2+}-рицинолеат (I) представляет собой вязкую жидкость, слегка окрашенную в коричневый цвет, и обладает лишь слабым запахом. I, полученный из технич. рицинолевой к-ты, содержит 12—14% Sn (теоретич. содержание Sn 16,6%) и имеет n_D^{20} ~1,504, d^{20} ~1,112; η^{20} ~ 4 000 — 7 000 *спуаз*, т-ра всп. 165°. I обладает хорошей растворимостью в полярных и неполярных р-рителях (за исключением гликолей); его предложено использовать для стабилизации галоидсодержащих полимеров против действия тепла и света. Приведена таблица растворимости I в алифатич. и ароматич. углеводородах, терпенах, спиртах, кетонах, сложных эфирах и др. растворителях. М. Л.

4770. **Производство алифатических нитрилов.** Курц (Quelques nitriles aliphatiques industriels. Kurtz Peter), Ind. Chim. belge, 1954, **19**, № 4, 381—390 (франц.; резюме голл., англ., нем.)

Указано применение и получение наиболее важных в качестве промежуточных продуктов нитрилов: ацетонитрила, акрилонитрила, адиподинитрила и некоторых других алифатич. нитрилов. Кратко указаны способы, предложенные после 1945 г., для получения β, γ-ненасыщенных нитрилов: винилуксусной, глутаконовой, дегидромуконовой и других кислот. В. У.

4771. **Диэфиры пиновой кислоты** (Les diesters de l'acide pinique M. G.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1207, 405—406 (франц.)

Диэфиры пиновой к-ты и нормальных спиртов с 4—10 атомами C применяются в качестве смазывающих в-в для работы при очень низких т-рах, напр. для смазки авиационных моторов в арктических условиях, в качестве пластификаторов, придающих материалам стойкость при пониженных т-рах и т. п. Пиноновая к-та, являющаяся первичным продуктом окисления, неустойчива к окислению, вследствие присутствия кетогруппы, и поэтому менее ценна. 2-этилгексиловые эфиры пиноновой и пиновой к-т имеют точку каплепадения ниже —50°. При окислении α-пинена, выделенного из скипидара, получаются, главным образом, пиноновая, пиновая и норпиновая к-ты. Опыты ускоренного термич. окисления при 125—150° показали, что эфиры пиновой к-ты при этом более устойчивы и, кроме того, легче стабилизуются антиоксидантами, напр., фентиазином. Тем не менее, эфиры пиноновой к-ты могут быть использованы для получения пластификаторов и других целей. Дигексиловый эфир пиновой к-ты, к которому прибавлено 0,35% фентиазина, является хорошим смазывающим в-вом. Дигексиловые, дигептиловые и диоктиловые эфиры можно применять для добавления к минер. маслам, силиконам, другим эфирам, полиэфирам и т. д., для синтеза полимерных соединений, смол и волокон. О. С.

4772. **Фталевый ангидрид.** Рокоссовский (Bezwodnik ftalowy. Rokossowski Zbigniew) Chemik, 1955, **8**, № 3, 73—77 (польск.)

Приведен материал по развитию произ-ва фталевого ангидрида и его применению. Описан технологич. процесс получения фталевого ангидрида из нафталина (катализатор V_2O_5). С. В.

4773. **Повышение выхода при сульфировании соединений ряда нафталина.** Рац (Zvýšení výtěžků sulfonací v naftalenové řadě Rác F.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 2, 85—86 (чеш.)

Предложено производить измельчение кристаллич. сульфируемых продуктов при загрузке в сульфуратор с помощью спец. мельницы производительностью 4 000 *кг/час*, устанавливаемой на трубопроводе. Этот прием увеличивает выход сульфопродуктов (напр., 2-нафтол-1-сульфокислоты на 25%) и делает его более устойчивым. Приведена схема оборудования. С. В.

4774. **Применение натрия в новой форме.**—(Sodium wears a new harness.—), Chem. Engng, 1953, **60**, №6, 270—271 (англ.)

Для применения металлич. Na в новой форме покрывают инертные твердые тела с большой поверхностью слоем молекулярного Na. Слой быстро наносят на поверхность горячего сухого твердого тела при 100—200° в инертной атмосфере. Приготовление слоя и применение в-ва следует проводить в одном аппарате. Новый продукт рекомендуется применять: 1) для удаления S из бензина, 2) для приготовления катализаторов — коллоидальных металлов, 3) для получения металлопроизводных, 4) для каталитич. р-ций с тонкодисперсным Na, 5) для получения Na-органич. соединений. Этим продуктом пользуются для восстановления хлористых металлов, а также для очистки нефтепродуктов. Приведена схема аппарата для приготовления продукта. Н. С.

4775 П. **Фотоактивация реакций.** Нейнхеффер (Photoaktivierung von Reaktionen. Neunhoeffer Otto). Пат. ГДР 6229, 12.07.54

Способ активации р-ций отличается тем, что применяют светоиспускание таких флуоресцирующих в-в, максимум излучения которых лежит в волновой области, благоприятной для ускорения р-ции. Волны поглощаются одним или несколькими компонентами р-ции и (или) промежуточными в-вами. Способ позволяет значительно увеличить квантовый выход, устранить ненужное нагревание и разрушение продуктов р-ции и допускает применение стеклянной аппаратуры вместо кварцевой. Пример: хлорирование толуола в боковую цепь при облучении светом с максимумом излучения при 370 *mμ*, что соответствует полосе поглощения хлора. Аналогично получают гексахлорциклогексан и проводят сульфохлорирование. Б. Д.

4776 П. **Способ разделения парафинов и моноолефинов.** Бройх, Шёллиг, Штадельман (Verfahren zum Trennen von Paraffinen und Monoolefinen. Broich Franz, Schöllig Alfred, Stadelman Sigmund) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 902008, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8901 (нем.)]

Смеси парафинов и олефинов разделяют фракционной перегонкой в присутствии NH_3 или низших алкиламинов, которые берут в кол-ве, не большем, чем необходимо для образования низкокипящего азеотропа

Пример: отделение *н*-бутана от 2-бутилена. Приведены таблицы. В. У.

4777 П. Способ проведения реакции изопарафинов с олефинами в присутствии концентрированной серной кислоты. Мак-Аллистер, Буллард, Тейлор (Verfahren zum Umsetzen von Isoparaffinen mit Olefinen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure. McAllister Samner Hatch, Bullard Edwin Francis, Taylor Jack Francis Mahon) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ГФР 881499, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2341 (нем.)]

Реакцию изопарафинов (I) с олефинами (II) в присутствии конц. H_2SO_4 проводят при сравнительно низких т-рах с применением избытка I, причем II непрерывно вводят в находящуюся в циркуляции диспергированную смесь I, или смесь углеводородов, содержащих I 85—100%-ной H_2SO_4 или олеумом с конц-ией SO_3 до 10% при т-ре от 50 до —20°. Введение II, регулируют так, чтобы отношение II : I в циркулирующей смеси не превышало 1 : 20. Часть прореагировавшей диспергированной смеси непрерывно выводится из цикла в точке, настолько далеко отстоящей от места введения II, чтобы успевало проходить по возможности полное взаимодействие. Из отходящей смеси выделяют нужные продукты и вводят в систему соответствующее кол-во к-ты и I для восполнения удаляемой части. В. У.

4778 П. Получение комплексов углеводородов с мочевиной и тиомочевиной. Линч (Method of forming urea and thiourea complexes. Lynch Charles S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2695283, 23.11.54

Продукт присоединения мочевины (I) к углеводородам (II) нормального строения, имеющим >5 атомов С, получают смешением р-ра I в CH_3OH с II при т-ре от —57° до +79° (т. е. ниже т-ры разложения указанного продукта). После добавления *н*-пентана или изопентана отгоняют азеотропную смесь CH_3OH с пентаном в указанном температурном интервале; остается комплексное соединение I с II. Приведена аппаратурная схема. Е. Р.

4779 П. Способ получения ненасыщенных соединений. Бер (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Verbindungen. Bähr Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 895445, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8901 (нем.)]

Ненасыщенные соединения получают отщеплением HCl от алифатич. или циклоалифатич. хлорированных углеводородов, в частности, в присутствии катализаторов, способствующих отщеплению HCl, в отсутствие воды и в присутствии HCl в качестве разбавляющего газа, целесообразно при 200—800°, в особенности при 450—700°. Из 30 *кг* монохлорбутана в присутствии 30 *мл* HCl получают бутилен, выход 16,5%; из дихлорбутана — бутадиен; из хлористого бутила — бутилен или бутадиен; из C_2H_5Cl — C_2H_4; из хлористого октила —октилен; из трихлорбутана — хлорбутадиен + дихлорбутилен + кротонилен + этилацетилен; из хлористого циклогексила — циклогексен; из хлористого бутенила — бутадиен. В. У.

4780 П. Способ выделения чистых олефинов из их смесей с иными углеводородами. Трамм (Verfahren zur Gewinnung von reinen Olefinen aus olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen. Tramm Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 886455, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4717 (нем.)]

Смеси углеводородов, содержащие олефины, разделяют известным образом на отдельные фракции с одинаковым содержанием атомов С. Олефины, присутствующие в отдельных фракциях, р-цией с $ZnCl_2$ и HCl превращают в монохлоралкилы и полученные смеси перегонкой разделяют на насыщ. углеводороды и монохлоралкиды; последние отщеплением HCl в жидкой фазе в присутствии Al-гидросиликатов превращают в олефины, отщепленный HCl возвращают в цикл. Приведено получение олефинов, содержащих 7 и 10 атомов С. В. У.

4781 П. Способ выделения олефинов (Recovery of olefines) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 156227, 13.05.54

Указано применение способа выделения олефинов (см. реф. 4780) к моноолефинам, которые в жидкой фазе при т-ре не выше 100° превращают в хлористые алкилы. В. У.

4782 П. Способ перемещения метильных групп в олефинах. Хоган (Process for methyl group shifting of olefin. Hogan John Paul). Пат. США 2653981, 2). 09.53

Предложен способ перемещения CH_3-групп в молекуле разветвленных олефинов с 8—16 атомами С, содержащих не менее трех CH_3-групп в виде боковых цепей, из которых не менее двух CH_3-групп находятся при смежных атомах С главной цепи, а также один с подлежащими сдвигу CH_3-группами четвертичный атом С должен быть смежным, по меньшей мере, с одним третичным атомом С. Способ состоит в пропускании углеводорода при 25—80° и 1—50 *ат* над катализатором из силикагеля, промотированного 0,1—10 вес.% Al_2O_3 и 0,1—10 вес.% окиси Ni или Co, со скоростью 0,2—20 об. жидкого углеводорода на 1 об. катализатора в 1 час. Я. К.

4783 П. Способ получения алкилмонохлоридов и применяемый прибор (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkylmonochloriden) [Ruhrchemie A.-G.]. Австр. пат. 176212, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 4, 880 (нем.)]

Алкилмонохлориды получают непрерывным хлорированием углеводородов путем пропускания равных кол-в Cl_2-газа и хлорируемого углеводорода через освещаемую, содержащую наполнитель стеклянную трубку, которая поставлена вертикально или наклонно. Введение обоих компонентов происходит с одного и того же конца трубки, предпочтительно в затемненной зоне, чтобы р-ция не началась уже в месте притока. Б. Д.

4784 П. Способ получения хлорированных углеводородов, в частности, 1,4-дихлорбутана из эфиров хлоругольной кислоты. Гримм, Шимпфле (Verfahren zur Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen, besonders 1,4-Dichlorbutan aus Chlorkohlensäureestern. Grimm Albert, Schimpfle Hans-Ulrich). Пат. ГДР 7261, 14.05.54

Способ получения хлорированных углеводородов, особенно 1,4-дихлорбутана (I) отличается тем, что эфир хлоругольной кислоты расщепляют при т-ре 40—150° с выделением CO_2, в присутствии катализаторов, напр. Al_2O_3, $ZnCl_2$, Mo_2O_3, CeO_2, ThO_2, $CaCl_2$, $MgCl_2$, активированного угля, силикагеля. Р-ция протекает с хорошим выходом и в качестве побочных продуктов образуются лишь следы соответствующих ненасыщ. углеводородов. I получают также при пропускании над катализаторами равномолекулярных кол-в C_2H_5OH и $COCl_2$. Над 80 *мл* Al_2O_3 пропускают в течение 6 час. при 100° 170 *г* γ-хлорбутилового эфира хлоругольной к-ты. Из технич. продукта получают 109 *г* I, т. кип. 50—52°/12 *мм*. В выделенном CO_2 могут быть обнаружены следы бутадиена. При пропускании над 80 *мл* активированного угля 150 *г* изопропилового эфира хлоругольной к-ты при 100° в течение 6 час. получают 2-хлорпропан, выход 81%, т. кип. 35,5°/760 *мм*. Над 80 *мл* Al_2O_3 пропускают в тех же условиях 100 *г* *н*-бутилового спир-

та и $COCl_2$ и из конденсата выделяют 1-хлорбутан, выход 76%, т. кип. 78°/760 *мм*. Ц. Г.

4785 П. Способ получения ω, ω'-дигалоидуглеводородов из циклических эфиров. Литман, Мейер (Verfahren zur Herstellung von ω, ω',-Dihalogenkohlenwasserstoffen aus zyklischen Äthern. Littmann Ernst, Meyer Hermann). Пат. ГДР 8670, 22.11.54

Для проведения р-ции получения ω,ω'-дигалоидуглеводородов из циклич. эфиров нагреванием последних со смесью конц. галоидоводородных к-т и конц. H_2SO_4 при 110—180° предложено применять автоклавы, покрытые изнутри Bi или Sb-Bi-сплавами, в частности сплавом, содержащим 60—70% Sb и 40—30% Bi. Смесь 500 *г* тетрагидропирана, 1500 *мл* 40%-ной HCl и 323 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 3 часа в 4-*л* автоклаве, гомогенно покрытом чистым Bi, при 180°/15—17 *ат*, по охлаждении 1500 *мл* р-ра к-т отделяют от органич. фазы и из последней выделяют 750 *г* 1,5-дихлорпентана (выход 91,4%); тот же процесс можно проводить в автоклаве, покрытом слоем сплава из 68% Sb и 32% Bi. Аналогично можно получать 1,4-дихлорбутан из тетрагидрофурана. В. У.

4786 П. Дихлориды углеводородов этиленового ряда. Херд (Dichlorides of the ethylene series. Heard Joseph R., Jr.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Канад. пат. 499598, 26.01.54

Дихлориды углеводородов этиленового ряда получают взаимодействием Cl_2 с газообразными олефинами в присутствии стабильного жидкого р-рителя для обоих реагентов (в частности, жидкого хлорированного углеводорода при т-ре ~30—40°) и небольшого кол-ва нитропарафина. Газообразную смесь этилена и пропилена вводят при 30—40° определенными кол-вами одновременно с определенными кол-вами Cl_2 (последний с меньшей скоростью) в жидкий $C_2H_4Cl_2$ или $C_3H_6Cl_2$, содержащие небольшое кол-во нитропарафина, после чего выделяют последний из жидкого дихлорида. Приведена схема процесса. Я. К.

4787 П. Способ выделения кислородсодержащих органических соединений. Мур, Хесс (Process for recovering oxygenated organic compounds. Moore Frank J., Hess Howard V.) [The Texas Co.]. Пат. США 2653959, 29.09.53

Способ выделения жидких при обычных условиях O-содержащих органич. в-в, главным образом спиртов, из маслянистой фазы синтетич. продукта, содержащей спирты, альдегиды, кетоны, к-ты и сложные эфиры, заключается в том, что маслянистые в-ва в паровой фазе приводят в соприкосновение в адсорбционной зоне при 95—370° с потоком твердых частиц, состоящих из адсорбента и катализатора гидрирования, в результате чего O-содержащие органич. соединения адсорбируются на твердых частицах. Последние затем отделяют от паров маслянистых в-в и пропускают при 150—425° через зону гидрирования — десорбции вместе с H_2, в результате чего альдегиды, кетоны, к-ты и эфиры превращаются в спирты при одновременной десорбции с твердых частиц, которые, после отделения от H_2 и O-содержащих органич. соединений (в основном спиртов), возвращают на стадию адсорбции. Приведена технологич. схема. Я. К.

4788 П. Конденсация спиртов. Картер (Condensation of alcohols. Carter Clare A.) [Carbide and Carbon Chemicals, Ltd]. Канад пат. 494202, 7.07.53

Для получения высокомолекулярных алифатич. спиртов один или несколько низкомол. алифатич. одноатомных первичных спиртов с одним или несколькими атомами H при α-атоме C, в том числе первичный спирт, содержащий ⩾4 атомов C, кипятят с небольшим кол-вом едкой щелочи, нерерывно удаляя из реакционной смеси воду по мере ее образования, до тех пор, пока не прореагирует не менее 95% щелочи, после чего добавляют катализатор дегидрирования, продолжают кипячение при непрерывном удалении воды до завершения р-ции конденсации и выделяют высокомолекулярный спирт из реакционной смеси. В другом случае один или несколько алифатич. одноатомных первичных спиртов, содержащих ⩾4 атомов C, нагревают с катализатором дегидрирования и щел. катализатором конденсации (в частности, с алкоголятом щел. или щел.-зем. металла) при непрерывном удалении из реакционной смеси воды и полученную смесь насыщ. и ненасыщ. спиртов гидрируют в присутствии соответствующего катализатора с последующим выделением высокомолекулярных насыщ.спиртов из реакционной смеси. В частности, смесь одноатомного первичного спирта, содержащего ⩾4 атомов C, и вторичного одноатомного спирта с 2 атомами H при атоме C, смежном с карбинольной группой, нагревают при т-ре 120—300° и давлении ⩽7 *ати* в присутствии алкоголята щел. металла исходного первичного спирта и катализатора дегидрирования, содержащего Zn, при непрерывном удалении воды и по завершении р-ции выделяют высокомолекулярный спирт из реакционной смеси. Я. К.

4789 П. Очистка триметилолпропана (Purification of trimethylolpropane) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik] Англ. пат 709576, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i81 (англ.)]

$C_2H_5C(CH_2OH)_3$, полученный взаимодействием CH_2O с C_3H_7CHO в присутствии водн. $Ca(OH)_2$ или NaOH, очищают нагреванием (до или после перегонки) с водой при т-ре выше 120° в течение нескольких часов. Выход очищ. продукта 85%. И. Ш.

4790 П. Способ переэтерификации. Прайс, Спрулс (Transesterification process. Price Donald, Sprules Francis J.) [Nopco Chemical Co.]. Канад. пат. 508178, 14.12.54

Для выделения глицерина из смеси продуктов, получаемой при нагреве глицеридов жирных к-т с каким-либо спиртом и соединением щел. металла, имеющим щел. р-цию, в результате чего глицерин замещается в глицеридах спиртом, смесь, после добавления к ней NH_4-галогенида, подвергают дистилляции. При этом отгоняется непрореагировавший спирт. Отделяют эфиры жирных к-т и остаток перегоняют для получения глицерина. Н. П.

4791 П. Производство простых оксиэфиров. Янг (Manufacture of hydroxy ethers. Young D. P.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 696125, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 394 (англ.)]

Реакцией 2,4,4-триметил-1,2-эпоксипентана (I) с одно- или многоатомными спиртами, фенолом или нафтолом при 60—250° в присутствии H_2SO_4, H_3PO_4, BF_3 или основного катализатора, напр. фенолятов щел. металлов, получают эфиры общей ф-лы $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)(OR)CH_2OH$ (R—алкил, оксиалкил или арил). 50 *г* I при размешивании постепенно прибавляют к смеси 250 *мл* спирта и 0,1 *г* H_2SO_4; по окончании экзотермич. р-ции смесь нейтрализуют и перегонкой выделяют 19,9 *г* 2-этокси-2,4,4-триметилпентанола. В. У.

4792 П. Способ получения смесей изомерных хлорпентениловых эфиров (Process of producing a mixture of isomeric chloropentenyl ethers) [Rohm and Haas Co.]. Англ. пат. 698741, 21.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 394 (англ.)]

Реакцией не меньше 2 молей бутадиена с 1 молем $(CH_2Cl)_2O$ при 0°—50° в присутствии малоактивных катализаторов р-ции Фридель-Крафтса ($ZnCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $SbCl_3$) получают смеси изомерных хлорпентениловых эфиров строения $(CH_2ClCH=CHCH_2CH_2)_2O$ и $(CH_2=CHCHClCH_2CH_2)_2O$. Смесь можно разделить фракционной перегонкой, хотя для некоторых целей

это необязательно. Одновременным пропусканием бутадиена и постепенным приливанием $(CH_2Cl)_2O$ к $ZnCl_2$ в CH_3COOH при 5—15° и нагреванием полученной смеси при 15—25° в течение 3,5 час. получают смесь хлорпентиловых эфиров, выход 65%, т. кип. 110—140°/3 *мм*. В. У.

4793 П. Способ получения ацеталей 3-кетобутиральдегида. Франке, Крафт (Verfahren zur Herstellung von 3-Ketobutyraldehydacetalen. Franke Walter, Kraft Richard) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.)]. Пат. ГФР 881941, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2772 (нем.)]

Для получения ацеталей 3-кетобутиральдегида (I—альдегид) исходят из продукта р-ции диацетилена со спиртами и обрабатывают его в присутствии или отсутствие воды при умеренном нагревании одно- или многоатомными спиртами в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов применяют безводн. к-ты (H_2SO_4, олеум), $CuSO_4$, BF_3 или их молекулярные соединения, а также Hg-соединения, напр., $HgSO_4$. При р-ции диацетилена со спиртами в зависимости от условий образуются или алкоксивинилацетилены, $CH{\equiv}CCH{=}CHOR$, или бутинальацетали, $CH_3C{\equiv}CCH(OR)_2$, где R, в частности,— CH_3; при присоединении к ним спиртов в присутствии воды образуются тетраацетали I или в отсутствие воды — диацетали I. Из диметилацеталя бутиналя, CH_3OH и воды в присутствии $HgSO_4$ получают диметилацеталь I, т. кип. 72—74°/22 *мм*; из метоксивинилацетилена, CH_3OH и $HgSO_4$—тетраметилацеталь I, т. кип. 83—85°/20 *мм*. I, неустойчивый в свободном состоянии, применяют в качестве промежуточного продукта, в особенности для р-ций с замыканием циклов. В. У.

4794 П. Способ получения продуктов взаимодействия типа ацеталей. Шифнер (Verfahren zur Herstellung von acetalartigen Umsetzungsprodukten. Schiffner Rudolf) [Zschimmer und Schwarz vormals Chemnitz]. Пат. ГФР 917488, 6.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2317 (нем.)]

Из α-галоидалкиловых эфиров и органич. оксисоединений, не содержащих ароматич. связанных оксигрупп и заместителей с основными свойствами, получают продукты типа ацеталей; при этом по крайней мере один из компонентов должен содержать больше 5 атомов С. Р-цию проводят при 80—200°. Для облегчения отщепления HCl можно продувать в реакционную массу инертный газ или работать под вакуумом. Полученные продукты применяют для получения смазок, смазочных масел в качестве пластификаторов для пластич. масс, вспомогательных в-в для лучшего прокрашивания, выравнивающих в-в, моющих в-в, эмульгаторов для минер. и других масел и промежуточных продуктов для синтеза капиллярно-активных веществ. В. У.

4795 П. Способ получения альдегидов каталитическим окислением насыщенных углеводородов. Риндторф, Шмитт (Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch katalytische Oxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Rindtorff Ermbrecht, Schmitt Karl) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Пат. ГФР 886901, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3798 (нем.)]

Альдегиды получают пропусканием смеси насыщ. углеводородов и озонированного воздуха (ОВ) при повышенной т-ре над катализатором (перекись щел. или щел.-зем. металла с добавкой окиси благородного металла). Смесь 60 об. % CH_4 с 30 об.% ОВ при 103° дает 230 *г* CH_2O на 1 $м^3$ CH_4 (при применении озонированного O_2 в этих условиях получают 130 *г* CH_2O). О. С.

4796 П. Способ производства кислородсодержащих соединений. Хейсек (Process for the manufacture of oxygenated compounds with improved catalysts. Hasek Robert H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2691046, 5.10.54

Способ синтеза низших алифатич. альдегидов отличается тем, что приготовление катализатора — $Co(CO)_4$ производят взаимодействием восстановленного Co (или его соли) с CO в среде первичного спирта, содержащего до 4 атомов С при 100—300° и 35—210 *ат*. Затем катализатор в среде указанного спирта приводят во взаимодействие с CO, H_2 и олефином (C_2H_2 или C_3H_6) при 100—200° и 7—14 *ат*. Ю. Г.

4797 П. Получение альдегидов (Preparation of aldehydes) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715390, 15.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 1, 27 (англ.)]

Практически чистые альдегиды (изооктилальдегид) выделяют из продуктов р-ции олефинов (гептеновая фракция) с CO и H_2 в присутствии Co-катализатора при высоких т-рах и под давлением. Неочищ. альдегиды отделяют, немедленно охлаждают и пропускают в зону удаления Co, где поддерживают т-ру 38—66° для предупреждения образования побочных в-в. От альдегидов, освобожденных от Co, отгоняют легкокипящие примеси, остаток перегоняют в вакууме при т-ре ниже 220° (∼135°) в течение времени, не превышающего 1 час. Н. П.

4798 П. Способ производства акролеина. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Acrolein. Wagner Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 881503, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 33, 648 (нем.)].

Способ получения акролеина из CH_2O и CH_3CHO отличается применением катализатора из пористой кремнекислоты, пропитанной силикатами щел. или щел.-зем. металла (3—15%). Катализатор может также содержать носитель. Н. П.

4799 П. Способ получения метакрилового альдегида. Шульц, Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Methacrylaldehyd. Schulz Hermann, Wagner Hans) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 888541, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 213 (нем.)]

Метакриловый альдегид получают при пропускании смеси 1 моля CH_2O и 0,2—1 моля пропионового альдегида (I) при 200—350° над катализатором из активированного крупнопористого SiO_2, пропитанного фосфатами или силикатами щел. металлов; скорость пропускания газов 3 — 100 (5—50) *см/сек*. Через 100 *л* крупнопористого SiO_2, пропитанного 10%-ным р-ром Na_3PO_4, пропускают при 300—320°100 *кг* 30%-ного CH_2O и 58 *кг* I; водн. и масляный слой продуктов р-ции разделяют, разгоняют и после обезвоживания методом азеотропной дистилляции получают 98—99,5%-ный метакриловый альдегид с выходом 98,5%, считая на I, и выходом 94,8%, считая на CHO_2. Н. П.

4800 П. Производство метилвинилкетона. Камлет (Chemical manufacture. Kamlet Jonas) [The Kamlet Lab.]. Канад пат. 508162, 14.12.54

Метилвинилкетон получают прибавлением водн. р-ра соединения 6-валентного Cr (бихромата щел. металла) и подходящей к-ты (H_2SO_4) к водн. р-ру α-метилаллилового спирта при 0°—60°. Н. П.

4801 П. Способ получения α-алкилзамещенных карбоновых кислот. Берндт (Verfahren zur Herstellung von α-alkylsubstituierten Carbonsäuren. Berndt Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 895898, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2708—2709 (нем.)]

α-Алкилзамещенные карбоновые к-ты, содержащие не менее 4 атомов С, готовят взаимодействием в жидкой фазе смеси альдегидов (получаемой при частичном восстановлении продуктов альдольной конденсации)

и соответствующих им спиртов с не менее, чем эквимолекулярным кол-вом сильно щел. агента. Первая стадия р-ции идет без подогрева, вторая — в отсутствие воды при 230—300°, третья — в присутствии воды при т-ре свыше 300°. 2-этилбутанол, содержащий 2-этилбутиральдегид, при взаимодействии с 40%-ным NaOH или KOH при 350° дает 2-этилмасляную (диэтилуксусную) к-ту с выходом 88—90%, т. кип. 194°/760 *мм*, d^{18} 0,920. Из смеси, содержащей 85% 2-этилгексанальдегида и 9% 2-этилгексанола-1, получают 2-этилкапроновую к-ту, т. кип. 113—114°/7,5 *мм* (226—227°/760 *мм*) d_{20}^{20} 0,9077, n_D^{23} 1,424. Патентуемые соединения являются полупродуктами для получения лекарственных в-в, смачивателей и растворителей. Я. Ш.

4802 П. **Кислоты, получаемые расщеплением соединений ряда полиоксикислот** (Acid scission derivatives of polyhydroxy acid compounds) [Kessler Chemical Co. Inc.] Австрал. пат. 159173, 21.10.54

Одно- и двуосновные к-ты получают расщеплением полиоксикислот при постепенном прибавлении последних к твердому NaOH, нагреваемому от т-ры его плавления до 475°. И. Ш.

4803 П. **Способ получения железо-кальциевых солей лимонной кислоты** (Verfahren zur Herstellung von neuen Ferro-calcium-citraten). [Johann G. W. Opfermann und Sohn]. Австр. пат. 174061, 25.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**,, № 42, 9578 (нем.)]

Железо-кальциевые соли лимонной к-ты, ф-лы $CaFe_2(C_6H_5O_7)_2$ или $Ca_2Fe(C_6H_5O_7)_2$, получают р-цией водн. р-ров лимонной к-ты с восстановленным Fe, $Fe(OH)_2$ или Fe^{2+}-солями летучих к-т и $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ или Ca-цитратом в стехиометрич. кол-вах в присутствии защитных газов, после чего удаляют воду. Безводн. соли довольно устойчивы к O_2 воздуха, влажные соли способны к окислению. В. У.

4804 П. **Способ получения 3-кетокарбоновых кислот. Шик** (Verfahren zur Herstellung von 3-ketocarbonsäuren. Schickh Otto von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 888102, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1088 (нем.)]

3-кетокарбоновые к-ты получают растворением алифатич. или алициклич. 3-нитрокарбоновых к-т (содержащих у несущего NO_2-группу атома С по крайней мере 1 атом Н), их эфиров, амидов или нитрилов в водн. р-ре гидроокиси щел. металла и последующим подкислением щел. р-ра. Диэтиловый эфир 3-нитропимелиновой к-ты дает 3-кетопимелиновую к-ту; 3-нитропентан-1,2,4,5-тетракарбоновая к-та — 3-кетопентан-1-2,4,5-тетракарбоновую к-ту, этиловый эфир 3-нитровалериановой к-ты — левулиновую кислоту. С. С.

4805 П. **Глиоксиловая кислота и ее эфир. Мауми** (Glyoxalic acid or its ester. Maumi Kanya, et al.) [Kureha Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2634, 10.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2491 (англ.)]

В смесь 97 *г* $CH_2{=}CCl_2$ и 200 *мл* воды при 40° пропускают 22,4 *л* O_2 со скоростью 3 *л/час*, в закрытом сосуде. После удаления воды и HCl получают 83 *г* CHOCOOH. При применении вместо воды CH_3OH, получают 82 *г* метилового эфира глиоксиловой к-ты, т. пл. 49—51°. В. У.

4806 П. **Способ получения дикарбоновых кислот. Шпер** (Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren. Speer Walter) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 893948, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3803 (нем.)]

Дикарбоновые к-ты получают окислением в жидкой фазе замещ. циклогексанов NO_2 (а также смесью NO_2 с O_2 или O_2-содержащими газами) при 30—100°. Циклогексанол или циклогексиламин при этом дают адипиновую кислоту. С. С.

4807 П. **Способ получения эфиров карбоновых кислот. Реппе, Крёпер** (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern. Reppe Walter, Kröper Hugo) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 879987, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11047 (нем.)]

Эфиры карбоновых к-т получают взаимодействием олефинов, а также смесей их с парафиновыми углеводородами, с CO и спиртами или фенолами в присутствии металлов (или их соединений), способных к образованию карбонилов, а также активаторов, в частности при 120—300° под давлением. Прибавляют CO, сжатый до 70 *ат*, к 30 ч. α-бутилена, 40 ч. C_2H_5OH, 3 ч. $NiCl_2$ и 2 ч. лед. CH_3COOH, нагревают 18 час. при 170° и 150 *ат* и получают этиловый эфир (ЭЭ) изовалериановой к-ты, выход 90%, т. кип. 135°. Аналогично получают: из додецилена — ЭЭ метиллауриновой к-ты, выход ~90%, т. кип. 103—105°/1 *мм*, и ЭЭ *н*-тридециловой к-ты, т. кип. 106—108°/8 *мм*, общий выход ~90%; из октилена (I) — ЭЭ изопеларгоновой к-ты, т. кип. 86—90°/8 *мм* и ЭЭ *н*-пеларгоновой к-ты, т. кип. 86—90°/8 *мм*, общий выход 95%; из бутилена — ЭЭ метилмасляной к-ты, т. кип. 135°, и ЭЭ валериановой к-ты, т. кип. 142—143°, общий выход 95%; из октадецилена — метилстеариновую к-ту (II), т. кип. 185—189°/0,5 *мм*, и бутиловый эфир II (т. кип. 168—173°/1,4 *мм*), ЭЭ II, т. кип. 175—180°/0,5 *мм*; из I, этиленгликоля, скелетного Ni, Cu_2J_2 и CO — смесь гликолевых эфиров моно- и диметилкаприловой к-ты т. кип. 140—160°/0,4 *мм*, число омыления 275; из I и фенола — фениловый эфир метилкаприловой к-ты, т. кип. 156—158°/11 *мм*, число омыления 240. В. У.

4808 П. **Замещенные амиды** (Substituted amides) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 159177, 2.10.54

Замещенные амиды общей ф-лы RCONR′R″, где R и R″ — органич. радикалы, R′ — H или органич. радикал, получают взаимодействием амина HNR′R″ со смешанным ангидридом карбоновой к-ты и диэфира фосфористой к-ты, имеющим общую ф-лу RCOOP-(OZ)(OZ′), где Z и Z′ — этерифицирующие радикалы, не имеющие функциональных групп. И. Ш.

4809 П. **Амиды ацилоксиалифатических кислот. Дейвис** (Acyloxy-aliphatic amides. Davis Harold S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505579, 7.09.54

Амиды α- или β-ацетоксипропионовой, α- или β-масляной к-т получают р-цией нитрила соответствующей оксикислоты с лед. CH_3COOH и HCl в практически безводн. условиях. В частности, амиды α- или β-ацетоксипропионовой к-т получают р-цией лед. CH_3COOH и HCl с нитрилом молочной к-ты (соответственно, с этиленциангидрином) при 0—50° в указанных условиях, применяя примерно эквимолекулярные кол-ва реагентов. Б. М.

4810 П. **Способ получения амидов ацетоуксусной кислоты** (Procédé de préparation d'amides de l'acide acétylacétique) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1041889, 27.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2773—2774 (нем.)]

Амиды ацетоуксусной к-ты получают р-цией дикетена (I) с солями NH_4 или низших алифатич. аминов, напр., карбонатами или бикарбонатами NH_4 или их технич. смесями, могущими содержать также NH_4-карбамат. 20 ч. NH_4HCO_3 смешивают с 10 ч. воды при 10—15° и постепенно прибавляют 21 ч. I; к полученному прозрачному р-ру прибавляют 20 ч. NH_4HCO_3 и 21 ч. I и, когда все растворится, еще 40 ч. NH_4HCO_3 и 42 ч. I. Получают прозрачный бесцветный р-р, содержащий почти теоретич. кол-во амида ацетоуксусной к-ты. Этот р-р можно непосредственно применять для получения пиразолонов, напр., 1-фенил-3-метилпиразолона-5, т. пл. 126°. Аналогично из NH_2CH_3, CO_2 и I получают

70%-ный р-р монометиламида ацетоуксусной к-ты; из $NH_2C_2H_5$, CO_2 и **I** — 90%-ный р-р моноэтиламида ацетоуксусной кислоты. В. У.

4811 П. Производство ненасыщенных амидов. Уэйсгербер (Production of unsaturated amides. Weisgerber Cyrus A.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2702822, 22.02.55

Указанные в-ва получают отщеплением спирта от соединений общей ф-лы $H_2C(OR)CH(R')CONR''R'''$, где R — алкил с 1—10 атомами С, R′R″ и R‴— Н или алкил, выбранный так, чтобы получаемые амиды содержали 4—20 атомов С. Для этого пары исходного в-ва пропускают над твердым неорганич. щел. катализатором (окиси, гидроокиси или карбонаты щел. или щел.-зем. металлов, или их смеси) при 200—300° и остаточном давл. >100 *мм* рт. ст. Н. П.

4812 П. Получение акриламидов. Стрейн, Белл (Preparation of acrylamides. Strain Daniel E., Bell Clarence D.) [E. I. du Pont de Nemours and CO.] Пат. США 2690454, 28.09.54

Способ получения метилакриламида (**I**), состоящий в р-ции ацетонциангидрина с избытком конц. H_2SO_4 при 90—140°, нейтр-ции сернокислой соли **I** р-ром NH_3 в органич. р-рителе, растворяющем **I** и не растворяющем $(NH_4)_2SO_4$, и удалении последнего фильтрованием, отличается тем, что **I** извлекают из р-рителя водн. р-ром CH_2O или CH_3CHO. А. Е.

4813 П. Способ получения амидов алифатических дикарбоновых кислот. Тиниус (Verfahren zur Darstellung von Amiden aliphatischer Dicarbonsäuren. Thinius Kurt). Пат. ГДР 7292, 24.05.54

Способ получения амидов алифатич. карбоновых к-т отличается тем, что хлорангидрид к-ты в распыленном состоянии вводят в камеру, наполненную избыточным кол-вом распыленного NH_4OH; процесс проводят при т-ре ниже 0° и размере реагирующих частиц 1—10 μ. 1 моль дихлорангидрида адипиновой к-ты охлаждают до —15° и вводят при перемешивании в цилиндрич. камеру, наполненную избыточным кол-вом NH_4OH при т-ре —10°. Во время р-ции т-ра не должна подниматься выше(—5)—(—8°). Диамид постепенно осаждается на дно камеры, откуда его смывают водой. Выход 75—85% (теор.), т. пл. 222°. Приведена схема аппарата. Ж. Л.

4814 П. Хлоруретаны (Chlor-urethanes) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Австрал. пат. 161687, 17.03.55

Вещества, содержащие остатки карбаминовой к-ты и хлор, получают р-цией соединений, содержащих не меньше 2 оксигрупп, с ClCN. В. У.

4815 П. Способ получения монохлорацетилмочевины. Хогберг (Methods of preparing monochloroacetylureas. Hoegberg Erick I.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504099, 6.07.54

Способ получения в-в общей ф-лы $ClCH_2CONHCONHR$ (R—H, алкил или арил) заключается в р-ции $H_2NCONHR$ с $SOCl_2$ и $ClCH_2COOH$ или $ClCH_2COOM$ (M — щел. металл). В частности, 1-хлорацетил-3-метилмочевину и 1-хлорацетил-3-фенилмочевину получают р-цией $SOCl_2$ и $ClCH_2COOH$ соответственно с $H_2NCONHCH_3$ и $H_2NCONHC_6H_5$. А. Е.

4816 П. Алкилированная метилолмочевина или алкилированный метилолмеламин. Фудзии (Alkylated methylolurea or alkylated methylolmelamine. Fujii Kenzo) [Oriental High Pressure Industries Co.]. Япон. пат. 3826, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1826 (англ.)]

Смесь 50 ч. $(HOCH_2NH)_2CO$, 500 ч. CH_3OH и 5 ч. Н-ионообменной смолы нагревают 10—60 мин. при 50—60°, затем охлаждают. Продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из CH_3OH. Получают $(CH_3OCH_2NH)_2CO$, т. пл. 101°. Аналогично получают $C[N(CH_2OCH_3)_2]=N-C[N(CH_2OCH_3)_2]=N-C[N(CH_2OCH_3)_2]=N$ (циклическое соединение) в виде сиропа. И. Ш.

4817 П. Способ приготовления нитропроизводных углеводородов. Роттиг (Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Nitroverbindungen. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 888241 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 187 (нем.)]

Указанные в-ва получают р-цией олефинсодержащих углеводородных смесей с HNO_3 ($d^{20}>1{,}30—1{,}40$) в течение 5—15 мин. при 20—250°. К HNO_3 могут быть добавлены водоотнимающие в-ва [H_2SO_4, P_2O_5, B_2O_3, Na_2SO_4 или $(CH_3CO)_2O$]. Приведено получение нитроциклогексана. Б. Д.

4818 П. Способ выделения диметиламина из смесей, содержащих не менее одного из двух других метиламинов (Verfahren zur Abtrennung von Dimethylamin aus Gemischen, die noch mindestens eines der beiden anderen Methylamine enthalten) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Швейц. пат. 293698, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 925 (нем.)]

Для извлечения диметиламина из смесей, содержащих не менее одного из двух других метиламинов, смесь обрабатывают жидким анилином (**I**). Диметиламин удерживается **I**, а не менее чем один из двух других метиламинов отходит в виде пара. Приведены табличные данные о растворимости моно-, ди- и триметиламина в **I** при 20—60°. Н. П.

4819 П. Получение акрилонитрила из ацетилена и цианистого водорода. Йосида, Татикава (Preparation of acrylonitrile from acetylene and hydrogen cyanide. Yoshida Hisataka, Tachikawa Toshihisa) [Bureau of Industrial Technics]. Япон. пат. 1870, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 368 (англ.)]

Смесь 200 *г* $H_2NCH_2CH_2OH$, 280 *мл* конц. HCl, 310 *г* Cu_2Cl_2 и 10 *г* Cu-порошка нагревают при 70° до растворения. Р-р при 87° обрабатывают 224 *л* смеси C_2H_2 и HCN (их молярное соотношение 9,6 : 1) со скоростью 500 *мл/мин.* После фракционирования получают 46,5 *г* акрилонитрила (выход 84,6%, считая на HCN). Р-цию можно проводить и с другими алканоламинами. И.Ш.

4820 П. Очистка акрилонитрила экстрактивной дистилляцией. Кемп, Тернер (Purification of arcylonitrile by extractive distillation. Kemp Harold S., Turner Gilbert M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2681306, 15.06.54

Акрилонитрил, содержащий низкокипящие, смешивающиеся с водой примеси, очищают перегонкой на фракционной колонне (эффективность ~ 50 теор. тарелок). В колонну, вблизи верхней ее части, вводят воду так, чтобы ее кол-во составило 95 мол. % на большинстве тарелок. Воду и акрилонитрил нагревают и пропускают образующиеся пары, содержащие акрилонитрил, в конденсатор. Вода и все примеси собираются на дне колонны. Приведена технологич. схема. И. Ш.

4821 П. Очистка технического акрилонитрила. Цунода (Refining of a crude acrylonitrile. Tsunoda Yoshio et al.) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2721, 16.06.53 Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2486 (англ.)]

Технический акрилонитрил (**I**), полученный из C_2H_2 и HCN и содержащий 80% **I**, 5% моно- и дивинилацетилена, воду и 5% других примесей, очищают следующим образом: 50 *г* **I** обрабатывают 0,25 *г* Ni, в течение 3 час. пропускают H_2 при 40° со скоростью 4 *л/час* и продукт перегоняют, получают 43 *г* 93%-ного **I**. В. У.

4822 П. α-Ацетокси-β-алкоксипропионитрилы. Океда (α-Acetoxy-β-alkoxyrpropionitrile. Okeda Hi-

d e o, et al.) [Nippon Soda Co.]. Япон. пат. 2479, 2.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2485 (англ.)]

К 180 *мл* C_6H_6 и 7 *г* Na постепенно приливают при охлаждении смесь 25 *г* $C_2H_5OCH_2CH_2CN$ и 27,1 *г* этилформиата, нагревают при 40°, прибавляют 150 *мл* C_6H_6, бензол и спирт отгоняют, к остатку прибавляют 150 *мл* C_6H_6 и обрабатывают 35 *г* CH_3COCl при 0°, отделяют NaCl и перегонкой выделяют $C_2H_5OCH_2C(=CHOCOCH_3)CN$, выход 61,5%, т. кип. 110—114°/5 *мм*. В. У.

4823 П. Способ получения циангидринов. Хофман, Тиц, Вендландт (Verfahren zur Herstellung von Cyanhydrinen. Hoffmann Gerhard, Tietz Eberhard, Wendlandt Rudolf) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 889440, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1588 (нем.)]

Циангидрины получают взаимодействием альдегидов или кетонов с HCN (лучше безводн. газ) в присутствии >1,5 (0,2) мол.% цианата металла I группы периодической системы. Применяют также альдегиды и кетоны, содержащие незначительное кол-во воды с растворенным в ней небольшим кол-вом цианата. Ацетон дает ацетонциангидрин, т. кип. 82°/23 *мм*, пропионовый альдегид — нитрил оксимасляной кислоты. С. С.

4824 П. Способ получения этиленциангидрина из окиси этилена и синильной кислоты. Каутер (Verfahren zur Herstellung von Äthylencyanhydrin aus Äthylenoxyd und Blausäure. Kautter Carl T.) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Пат. ГФР 894113, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3801 (нем.)]

Этиленциангидрин получают взаимодействием разб., содержащих окись этилена, газов с HCN (или содержащими HCN разб. газами) в присутствии воды с незначительным кол-вом щел. катализатора [NaCN, NaOH, $Ba(CN)_2$, $Ca(OH)_2$ и др.] при 20—70°, лучше при 50—55°. С. С.

4825 П. Способ получения органических изоцианатов. Слоком, Флорес, Кливленд (Method of making organic isocyanates. Slocombe Robert J., Flores Hector, Cleveland Thomas H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2680127, 1.06.54

Моно-, ди- или полиизоцианаты получают путем непрерывного введения $COCl_2$ в р-р первичного моно-, ди- или полиамина в инертном органич. р-рителе при т-ре от —20 до +60° в первой реакционной зоне, где происходит образование промежуточного продукта. При дальнейшем взаимодействии промежуточного продукта с $COCl_2$ во втором колонном реакторе при 80—320° получают соответствующие изоцианаты. Кол-во $COCl_2$, вводимого в первую реакционную зону и второй реактор, должно быть не меньше теоретич. необходимого для превращения аминов в изоцианаты. Приведена технологич. схема. В. У

4826 П. Способ получения изоцианатов. Шефер, Дрексел (Method of preparing an isocyanate. Schaefer Frederic C., Drechsel Erhart K.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505435, 31.08.54

Алкилизоцианаты получают пиролизом соответствующих триалкилизоциануратов в присутствии HCl при т-ре выше 120°, но ниже т-ры разложения алкилизоцианатов в безводн. среде (в инертном органич. р-рителе). В частности, аллилизоцианат получают насыщением р-ра триаллилизоцианурата в безводн. толуоле сухим HCl; тулуол отгоняют, остаток, содержащий абсорбированный HCl, нагревают при 180—270° (180—220°) и перегонкой выделяют аллилизоцианат. А. Е.

4827 П. Способ получения органических диизоцианатов. Слоком, Сондерс (Method of producing organic diisocyanates. Slocombe Robert J., Saunders James H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2680128, 1.06.54

Органические диизоцианаты, кипящие при 70—175°/10—20 *мм*, получают р-цией соответствующих первичных органич. диаминов или их галоидгидратов с $COCl_2$ в низкокипящем инертном органич. р-рителе. Усовершенствование способа состоит в том, что к полученному р-ру прибавляют в качестве пластификатора полициклич. ароматич. углеводороды, гидрированные или хлорированные ароматич. углеводороды, кипящие при 270—400°, а затем полученный продукт подвергают фракционированию для выделения диизоцианата. В. У.

4828 П. Цианацетилмочевина. Цуда (Cyanoacetylurea. Tsuda Tetsu). Япон. пат. 2722, 16.06.53 [(Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2492 (англ.)]

$CH_2(CN)COOH$, полученную из 859 ч. $ClCH_2COOH$, 510 ч. Na_2CO_3, 580 ч. NaCN и 500 ч. S, обрабатывают 588 ч. мочевины и 500—1000 ч. лед. CH_3COOH, а затем приливают постепенно при 53—55° 1487 ч. $(CH_3CO)_2O$ и получают $NCCH_2CONHCONH_2$, выход 95—98%; листочки с т. пл. 211°. В. У.

4829 П. Способы производства меркаптанов и их производных. Олин, Итон (Processes for manufacturing mercaptans and the products thereof. Olin John F., Eaton John L.) [Sharpless Chemicals Inc.]. Канад. пат. 499574, 26.01.54

Третичные алкилмеркаптаны с 8—20 атомами C в алкилах получают конденсацией третичных олефинов с 8—20 атомами C (получены полимеризацией низшего олефина) с H_2S в присутствии катализатора главным образом типа Фриделя—Крафтса (HF, BF_3, $AlCl_3$, $BeCl_2$, $ZnCl_2$, BCl_3, PF_5, AsF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$ или SbF_5, в частности, в присутствии BF_3) и в условиях времени, т-ры и давления, способствующих р-ции между олефином и H_2S, но не инициирующих в значительной мере полимеризацию или деполимеризацию олефинов, в частности, при т-ре ниже 100°. Триизобутилен со стехиометрич. избытком H_2S при т-ре ниже 0° в присутствии одного из указанных катализаторов дает третичный додецилмеркаптан. Приведена технологич. схема. Я. К.

4830 П. Способ непрерывного сульфатирования органических соединений хлорсульфоновой кислотой. Блинов (Method of sulfonating organic compounds with chlorsulfonic acid in continuous operation. Blinoff Vsevolod) [Soc. An. D'Innovations Chimiques.]. Пат. США 2673211, 23.03.54

Способ сульфатирования лаурилового спирта хлорсульфоновой к-той состоит во введении жидких реагентов в поток сжатого инертного газа. Компоненты реагируют в виде капель, продукты р-ции охлаждаются и удаляются этим же потоком газа. В. И.

4831 П. Гликолевые эфиры сульфокислот (Glycolsulphonic acid esters) [Burroughs Welcome and Co.]. Австрал. пат. 156398, 27.05.54

Гликолевые эфиры метансульфокислоты общей ф-лы $RSO_2O(CH_2)_nOSO_2R$ ($R—CH_3$ $n=2—10$) получают р-цией гликоля ф-лы $HO(CH_2)_nOH$ с метансульфохлоридом в присутствии третичного амина, напр., пиридина или диметиланилина. Н. С.

4832 П. Очистка глицина. Дьюрант (Refining of glycine. Durant Walter W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 494182, 7.07.53

Метод очистки загрязненного глицина состоит в пропускании водн. р-ра, содержащего глицин и примеси ионного характера, напр., $(NH_4)_2SO_4$, через анионоактивный материал, в состав которого входит нерастворимая гуанидинформальдегидная смола, а затем через

катионоактивный материал. Обработанный таким способом р-р почти не содержит ионов примеси. И. Ш.

4833 П. Диазотирование эфиров глицина. Хаммонд (Diazotizing of glycine esters. Hammond John A. S.) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2691649, 21.10.54

Эфиры глицина общей ф-лы H_2NCH_2COOR, где R— углеводородный радикал, диазотируют путем постепенного добавления водн. р-ра соли эфира глицина с к-той к перемешиваемой смеси водн. р-ра нитрита щел. или щел.-зем. металла, минер. к-ты и неводн. р-рителя для получаемого продукта диазотирования. И. Ш.

4834 П. Гидантоин метионина (Methionine hydantoin) [Beecham Research Laboratories Ltd]. Австрал. пат. 161447, 10.03.55

Реакцией β-метилтиопропионового альдегида с углекислым, двууглекислым или карбаминовокислым NH_4 или с NH_3 и CO_2 и неорганич. цианидом, способным к ионизации, или с HCN в присутствии третичных алкиламинов получают гидантоин метионина. В. У.

4835 П. Разделение DL-треонина и DL-аллотреонина. Шабика (Separation of DL-threonine and DL-allothreonine. Shabica Anthony) [Merck. and Co., Inc.]. Канад. пат. 500050, 16.02.54

Na-соль DL-треонина получают обработкой смеси DL-треонина и DL-аллотреонина горячим р-ром Na-алкоголята или NaOH в одноатомном низшем алифатич. спирте (C_2H_5OH). При охлаждении реакционной массы выпадает Na-соль DL-треонина. И. Ш.

4836 П. Метод получения аминокарбоновых кислот из лактамов. Кох, (Process for the preparation of amino carboxylic acids from lactams. Koch Theodore) [Algemeene Kunstzijde Unie N. V.]. Канад. пат. 501063, 30.03.54

Аминокарбоновые к-ты получают гидролизом лактамов, цикл которых содержит 6—10 атомов С, водой (10—50 молей воды на 1 моль лактама) при 150—300° в присутствии CH_3COOH в качестве катализатора. Аминокарбоновую к-ту выделяют из продуктов гидролиза. Из капролактама получена ε-аминокапроновая кислота. И. Ш.

4837 П. Способ производства лактамов (Process for the manufacture of lactams) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung] Англ. пат. 703019, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 570 (англ.)]

Неочищенные лактамы (I), напр. ε-капролактам, полученные бекмановской перегруппировкой оксимов, очищают непрерывным способом, дающим с высоким выходом бесцветные чистые продукты. Водн. р-р неочищ. I (pH 2—12), насыщ. нейтр. солью, напр. $(NH_4)_2SO_4$, несколько раз экстрагируют при 15° противотоком органич. р-рителя (4—10-кратным кол-вом от веса неочищ. I) или азеотропной смеси р-рителей (55% бензола и 45% циклогексана), которые растворяют менее 1% H_2O и до 30% I. Р-р частично очищ. таким образом I один или несколько раз экстрагируют р-ром окислителя (0,002 н. р-р $KMnO_4$ или 0,05%-ный р-р H_2O_2) или восстановителя или р-ром, связывающим к-ту или основание. Экстракцию можно заменить адсорбцией твердыми в-вами, обладающими теми же свойствами, что и р-ры, применяемые для экстракции (катион- или анионообменными в-вами). Затем р-ритель удаляют выпариванием. И. Ш.

4838 П. Способ получения амидов кислот перегруппировкой кетоксимов. Вельц (Verfahren zur Herstellung von Säureamiden durch Umlagerung von Ketoximen. Welz Harry) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 906936, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5397 (нем.)]

Амиды к-т (лактамы) получают перегруппировкой кетоксимов в присутствии SO_3, добавляя циклич. мононитроуглеводороды с т. пл. до 65°, в частности нитробензол или 1-нитро-1-метилциклопентан. Выход капролактама 90%. С. С.

4839 П. Способ получения реакционноспособных многоосновных лактамов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von leicht reaktionsfähigen mehrwertigen Lactamen. Schlack Paul). Пат. ГДР 3344, 24.06.53

Многоосновные лактамы получают действием многоосновных ацилирующих средств на одноосновные лактамы, имеющие атом Н при атоме N, входящем в цикл, или обработкой лактамообразующих аминокислот или их функциональных производных с открытой цепью атомов ацильными производными многоосновных к-т в присутствии водоотнимающих или конденсирующих средств. Способ дает хорошие результаты также в случае лактамов с более чем 6 атомами С в цикле и если в цикле содержится гетероатом, напр. О или S. Взаимодействием продуктов р-ции с многофункциональными ацилируемыми в-вами, в особенности спиртами и аминами, получают двух- и трехмерные смолы. В качестве ацилирующих средств употребляют хлорангидриды карбоновых и карбаминовых к-т и сульфокислот, сложные эфиры (в особенности арильные), амиды и свободные к-ты. Можно брать как лактамы, так и их металлич. производные. Предпочтительнее работать в инертном р-рителе, напр. CCl_4, C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$. В случае, если для ацилирования применяют эфиры, добавляют щел. катализатор, напр. щел. металлы, Na-метилмалоновый эфир, Mg-метилмалоновый эфир, олеат или бутират Mg. В случае свободных к-т в качестве р-рителя употребляют фенол. Если исходят из ациламинокислоты, то в качестве водоотнимающего средства употребляют уксусный ангидрид. 2 моля ε-капролактама (I) в 3 вес. ч. бензола нагревают с 1 молем хлорангидрида адипиновой к-ты до прекращения выделения HCl, отгоняют бензол, и маслянистый остаток охлаждают; получают кристаллы с т. пл. 64°. Нагреванием последних с эквивалентным кол-вом гексаметилендиамина (II) в течение 4 час. при 230—250° в закрытом сосуде готовят плавкую смолу, пригодную для прядения. Приведены примеры получения продуктов из I, хлорангидрида себациновой к-ты и β, β'-диаминодиэтиламина; этилового эфира δ-аминокапроновой к-ты и октаметилендиамина; пиперидина, диамида адипиновой к-ты и 1,3-фенилендиамина; лактама ς-аминоэнантовой к-ты и II; I, смешанного полимера ангидрида малеиновой к-ты с винилэтиловым эфиром и этилендиамином; пиперидона, 1,4-бутандисульфохлорида и диаминов, аминоспиртов или гликолей; 3-метил-ε-капролактама, хлорангидрида 1,3,5-бензолтрикарбоновой к-ты и диэтилентриамина; I, дифенилового эфира себациновой к-ты и II (ε-аминокапроновой к-ты, хлорангидрида себациновой к-ты и пентаметиленгликоля; I, II и гексаметилендиамина. Б. Д.

4840 П. Способ прямого синтеза кремнийорганических галогенидов. Калерт (Verfahren zur direkten Synthese von Organo-silicium-halogeniden. Kahlert Max.). Пат. ГДР 7651, 12.07.54

Способ прямого синтеза кремнийорганич. галогенидов р-цией алкил-(арил)-галоидных соединений с Si при высокой т-ре отличается применением смешанного катализатора, напр. Cu-Ni, с одновременным добавлением H_2 или содержащих H_2 газов. Смесь 400 *г* 80%-ного ферросилиция с 100 *г* Cu-порошка или смесь 50 *г* Cu и 50 *г* Ni обрабатывают при 325° CH_3Cl (1 *л/час*). Конденсацией газообразных продуктов р-ции получено 780 *г* (в случае смешанного катализатора 825 *г*) смеси метилкремнийхлоридов, остаток (300 или, соответственно, 400 *г*) содержит С (9,0% или, соответственно, 0,9%). Н. С.

4841 П. Органические хлорсиланы (Organochlorosilanes) [Dow Corning Corp.]. Австрал. пат. 161538, 17.03.55

Хлорсиланы общей ф-лы $R(CH_3)_nSiCl_{3-n}$ (R — CH_3, винил или аллил; $n = 0$ или 1) или их смеси получают нагреванием хлорсиланов общей ф-лы $R'(CH_3)_nSiCl_{3-n}$ или их смесей (R′ — циклоалкил) при 350—800°. Р-цию проводят в паровой или жидкой фазе для получения в-в, у которых R — CH_3, и в паровой фазе — для получения в-в, у которых R — винил или аллил. В. У.

4842 П. Стабилизация органических силоксанов. Ченисек (Stabilization of organo-siloxanes. Chenicek Joseph A.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2697114, 14.12.54

Для стабилизации органич. силоксанов к ним прибавляют небольшое кол-во фенола содержащего одну OH-группу, и в орто-положении к ней — алкил с 1—5 атомами С. Н. П.

4843 П. Кремнийорганические дикетоны (Organosilicon diketones) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 710249, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i87—i88 (англ.)]

Получены кремнийорганич. дикетоны общей ф-лы: $R(CH_3)_2Si(CH_2)_2COCH_2COX$ (I), где R — CH_3 или C_6H_5, X — одновалентный углеводородный радикал или радикал общей ф-лы $R(CH_3)_2Si(CH_2)_2$. Конденсацией ацетона с $(CH_3)_3Si(CH_2)_2COOC_2H_5$ при помощи $NaNH_2$ получен I, где R и X — CH_3, т. кип. 76°/4,5 *мм*, n_D^{20} 1,4628, его комплекс с Cu плавится при 101—102°. Из соответствующих кетонов получены I, где: R — H_3, X — $(CH_3)_3Si(CH_2)_2$, т. кип. 149°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4666, внутрикомплексное соединение с Cu имеет т. пл. 123,5—124,5°; R — C_6H_5, X — $CH_2{=}CHCH_2$; R и X — C_6H_5; R — C_6H_5, X — $C_6H_5CH_2$; R — C_6H_5, X — $C_{11}H_{23}$; R — C_6H_5, X —, α-$C_{10}H_7$; R — C_6H_5, X — $C_6H_5CH{=}CH$. И. Ш.

4844 П. Кремнийорганические амины (Organosilicon amines) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 709691, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 1239—1240 (англ.)]

Конденсацией сложных эфиров ф-лы $(CH_3)_2(R)Si(CH_2)_nSiCOOR'$, где R — CH_3 или C_6H_5, R′ — алкил, $n = 2$—5, в присутствии Na-алкоголятов или (*изо*-$C_3H_7)_2NMgBr$ получают 2-кетоэфиры ф-лы $(CH_3)_2(R)Si(CH_2)_{n-1}CH(COOR')CO(CH_2)_nSi(R)(CH_3)_2$, которые гидролизуют и декарбоксилируют при помощи крепкой минер. к-ты до кетонов ф-лы $[(R)(CH_3)_2Si(CH_2)_n]_2CO$. Соответствующие оксимы получают р-цией кетонов с $NH_2OH \cdot HCl$, амины получают, восстанавливая оксимы $LiAlH_4$. Н. П.

4845 П. Фосфорнокислые эфиры органических соединений и способы их получения. Хогберг (Organic phosphate esters and methods of preparation. Hoegberg Erick I.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 494563, 21.07.53

Патентуются фосфорнокислые эфиры общей ф-лы $X{=}P(OR^1)(OR^2)X^1(CHR)_mCONHCONR^3R^4$ (X и X′—S или O; R — H или алкил; R^1 и R^2 — алкил, аралкил или арил; R^3 и R^4 — H, алкил, или арил; *m* — небольшое целое число), в частности, O,O-диэтилдитиофосфат меркаптоацетилмочевины, который получают р-цией O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты, соды и хлорацетилмочевины в присутствии кетона. O,O-диэтилмонотиофосфат меркаптоацетилмочевины образуется при р-ции K-O,O-диэтилмонотиофосфата и хлорацетилмочевины в присутствии кетона. Н. С.

4846 П. Метод производства фосфорнокислых эфиров. Фортесс, Хоинг, Рио (Process for production of phosphate esters. Fortess Fred, Hohing Conrad, Jr, Rio Joseph) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2676975, 27.04.54

Эфиры фосфорной к-ты получают р-цией спиртов с диспергированным в минер. масле производным фосфорной к-ты, способным к образованию эфиров, при 50—100° в течение 10—60 мин. И. Ш.

4847 П. Способ получения продукта реакции диэфира дитиофосфорной кислоты с сульфирующим веществом. Брагман (Reaction product of a diorganic ester of dithiophosphoric acid with a sulfonating agent and the process for making same. Brugman William H., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2694084, 9.11.54

Указанный продукт получают р-цией 1 моля $S{=}P(SH)(OR)_2$ (R — углеводородный радикал с 3—30 атомами С, имеющий не менее одного алкила, содержащего по крайней мере 2 атома С) с 1—2,5 молями сульфирующего в-ва при т-ре от —40 до +15°. Соответствующие соли получают нейтр-цией сульфированного в-ва гидроокисью металла. Е. К.

4848 П. Тетраэтилпирофосфат. Мицуи, Ямамото (Tetraethyl pyrophosphate. Mitsui Nakaba, Yamamoto Toyozo) [Nippon Kagaku Kogyo K. K.]. Япон. пат. 2723, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2482 (англ.)]

К 172 *г* $(C_2H_5O)_3PO$ постепенно прибавляют при 20° 182 *г* PCl_3, удаляют C_2H_5Cl и $POCl_3$ и нагреванием остатка при 130° получают $(C_2H_5O)_2POCl$ (I), выход 80—90%. 172 *г* I при 130—140° постепенно обрабатывают 182 *г* $(C_2H_5O)_3PO$, и после нагревания 1 час при 140—150° получают $(C_2H_5O)_4P_2O_3$, выход 50—60%. В. У.

4849 П. Получение тетраалкилсвинца. Таннер (Manufacture of tetraalkyl lead compounds. Tanner H. M.) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 707075, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, 577—578 (англ.)]

Тетраалкилсвинец получают с улучшенным выходом при взаимодействии избытка жидкого галоидалкила (или алкилсульфата) со сплавом Pb-Na в форме чешуек (средняя толщина 0,25—1,25 *мм*, максим. размер 3,0—6,5 *мм*) при 70—100° (время контакта 5—30 мин.). Р-цией 100 ч. Pb-Na в виде чешуек с парообразным C_2H_5Cl в тонком стеклянном сосуде при 85° в течение 10 мин. получают $Pb(C_2H_5)_4$ с выходом 68%; при времени контакта 5 мин. выход 30%. Если вместо сплава Pb-Na в виде чешуек применять его в виде кусков, проходящих через сито 4—16 меш, то выход $Pb(C_2H_5)_4$ уменьшается до 23%. Е. Р.

4850 П. Способ получения циклооктена (Procédé pour l'obtention de cyclooctène) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1063780, 6.05.54 [Chime et industrie, 1954, 72, № 4, 713 (франц.)]

Циклооктатетраен гидрируют H_2 с помощью обычных металлич. катализаторов без р-рителей при т-ре не выше 80° под давл. 10—100 *ат* или в присутствии р-рителей при более низкой т-ре и при обычном или повышенном давлении. О. С.

4851 П. Способ одновременного получения циклооктанона, пробковой кислоты и циклооктанола (Procédé de préparation de cyclooctanone et accessoirement d'acide subérique et de cyclooctanol) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1070846, 17.08.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1217 (франц.)]

Циклооктан обрабатывают O_2 при нормальном или несколько повышенном давлении в жидкой фазе при 80—150° и, в случае надобности, в присутствии катализатора окисления. О. С.

4852 П. Способ получения оксимов циклических кетонов. Грундман (Verfahren zur Herstellung von Oximen cyklischer Ketone. Grundmann Christoph) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8550, 10.11.54

Оксимы циклич. кетонов получают обработкой циклич. (гидроароматич.) углеводородов нитрозирующими средствами при облучении актиничным светом. В качестве нитрозирующих средств можно применять, напр.,

NOCl, NOBr, нитрозилсерную к-ту или нитрозилборфторид; в качестве углеводородов — напр., циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, декагидронафталин. Р-цию проводят при обыкновенной т-ре или при нагревании, в особенности с применением газообразных нитрозирующих средств и под давлением. Оксимы циклич. кетонов, получаемые с хорошими выходами, используются для приготовления полиамидных смол. 100 ч. циклогексана (I) насыщают NOCl при 10°, полученный красный р-р подвергают действию солнечного света, выпадающее масло отделяют от избыточного циклогексана и промывают разб. р-ром Na_2CO_3, получают циклогексаноноксим, т. пл. 88°. Аналогично из циклопентана получают циклопентаноноксим, т. пл. 56°. Циклогексаноноксим получают также из I и NOBr при облучении солнечным светом и из I и NOCl при облучении светом ртутной лампы. В. У.

4853 П. Гидрирование циклических органических соединений. Бремнер, Старки (Hydrogenation of cyclic organic compounds. Bremner John G. M., Starkey Frederick) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 503137, 25.05.54

Насыщенные алициклич. амины получают гидрированием жидких ненасыщ. ароматич. аминов водородом при 135—170° и 50—500 *ат* (200—400 *ат*) в присутствии пористого Ni или Co. Циклогексиламин получают непрерывным гидрированием анилина при 140—160° и 250 *ат* в присутствии пористого Co—Al в качестве катализатора. И. Ш.

4854 П. Композиция, содержащая осерненный терпен. Айветт (Sulfurized terpene composition. Ivett Reginald W.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2691648, 12.10.54

Реакцией 3-карена (по крайней мере 70%-ного и содержащего <5% мирцена, считая на общий вес терпенов) с S при т-ре выше 100° получают слегка окрашенный продукт, содержащий 1—40% S. И. Ш.

4855 П. Очистка бензола. Слай (Purified benzene. Sly G.), Австрал. пат. 155061, 18.02.54

C_6H_6 очищают окислением или полимеризацией смолообразующих примесей, содержащихся в легком масле, и отделением C_6H_6 от образующихся высококипящих в-в. Неочищ. C_6H_6 сначала освобождают от примеси моно- и дициклопентадиена, затем подвергают обработке O_2 в присутствии воды или пара при повышенных т-ре и давлении, при этом примеси, т-ра кипения которых ниже или близка к т-ре кипения C_6H_6, превращаются в высококипящие в-ва, от которых C_6H_6 отделяют перегонкой. Е. К.

4856 П. Выделение ксилола жидким HF и TiF_4. Мак-Коли, Лин (Xylene separation with liquid HF and TiF_4. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2683762, 13.07.54

Способ разделения смеси, содержащей по крайней мере 2 изомерных ксилола (I), состоит в экстрагировании смеси при т-ре от —32 до +50° жидким HF (5—500 об.%, считая на смесь) и TiF_4 в кол-ве меньше ~2 молей TiF_4 на 1 моль I и отделении очищ. фракции от экстракционной смеси, содержащей HF, TiF_4 и I. При этом соотношение между кол-вом изомерных I в экстракционной смеси отлично от такового в очищ. фракции и в исходной смеси изомеров. Приведена технологич. схема. О. С.

4857 П. Способ алкилирования ароматических углеводородов. Коллинг, Раппен (Verfahren zur Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Kolling Helmut, Rappen Friedrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 897998, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9437 (нем.)]

Алкилирование ароматич. углеводородов проводят хлористыми алкилами по Фридель—Крафтсу. Контактное масло из алкилированных ароматич. углеводородов (в особенности, из образующихся при р-ции моноалкилированных ароматич. углеводородов, содержащих больше 6 атомов C в боковой цепи) и $AlCl_3$, а также с добавлением C_6H_6, получают путем размешивания на холоду. Разделяют 2 слоя, из которых верхний представляет собой избыток углеводорода, нижний — контактное масло, содержащее ~30% $AlCl_3$ и около 70% масляной части. В. У.

4858 П. Получение *м*-дихлорбензола (Manufacture of meta-dichlorobenzene) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 699153, 28.10.54 [J. Appl. Chem. 1954, 4, № 3, 226 (англ.)]

Техническую смесь *о*- и *п*-дихлорбензола очищают от примесей нагреванием в течение ⩾20 мин. в присутствии конц. H_2SO_4 (~5 вес.%) или $AlCl_3$ (1—2 вес.%), затем перегоняют и дистиллат нагревают 1—5 час. при 120° с $AlCl_3$ (2—15 вес.%) и водой (3—27% от веса $AlCl_3$). Получают продукт, содержащий 47% *м*-дихлорбензола. Смесь 60 ч. безводн. $AlCl_3$, 5 ч. воды и 600 ч. перегнанного технич. *о*-дихлорбензола в течение 2,5 час. доводят до т-ры кипения (176°) и кипятят 30 мин., охлажденный продукт выливают в 10%-ный р-р NaOH. Органич. слой промывают, сушат $CaCl_2$ и после перегонки получают продукт, содержащий 80% *о*-, 10% *м*- и 10% *п*-дихлорбензола. Л. Е.

4859 П. Способ получения фенолов. Кемп (Procédé de fabrication de phénols. Kemp John A.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1070188, 20.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1217 (франц.)]

Вводят в р-цию гидроперекись ароматич. углеводорода, содержащего заместители (одну или несколько алкильных или циклоалкильных групп), и кислый катализатор расщепления в присутствии р-рителя, состоящего из фенола и (или) алициклич. кетона; этот р-ритель вводят до начала реакции. О. С.

4860 П. Способ азеотропной очистки фенола от углеводородных примесей. Росси (Azeotropic removal of hydrocarbon contaminants from phenol. Rossi William J.) [California Research Corp.] Пат. США 2702784, 22.02.55

Чистый фенол (I) выделяют из смеси продуктов расщепления гидроперекиси кумола методом азеотропной дистилляции. Смесь, содержащую, помимо I и ацетона, алкилированные ароматич. углеводороды (0,05—0,5 вес. %), кипящие в пределах 170—210°, непрерывно подают в середину ректификационной колонны. В патрубок, находящийся между кубом колонны и точкой ввода смеси, подают 90—150 вес.% воды (от весового содержания I в смеси). Отгоняют ацетон, воду, алкилированные ароматич. углеводороды и не более 3 вес.% I (от веса, поданного на дистилляцию I). Из куба колонны отводят чистый I, свободный от воды и содержащий ⩾0,05 вес.% углеводородов, кипящих при 170—210°. Приведена схема установки. Н. П.

4861 П. Способ выделения фенолов. Бехер, Мартинак (Verfahren zur Gewinnung von Phenolen. Becher Willy, Martinak Norbert) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ГФР 905015, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9392 (нем.)]

Из тяжелого масла, полученного перегонкой бурого угля, и подобных продуктов выделяют фенолы экстрагированием водн. конц. р-ром фенолятов щел. металлов и перегонкой пересыщ. р-ра фенолятов с водяным паром. При этом сначала из пересыщ. фенолами и содержащего нейтр. масла р-ра фенолятов отгоняют нейтр. масла, затем из полученного пересыщ. р-ра, не содержащего нейтр. масел, разбавлением водой выделяют избыток фенолов, причем образуется масляный слой, который отделяют. В. У.

4862 П. Способ получения диметоксирезорцина. Гейсман (Method for the preparation of dimethoxyresorcinol. Geissman Theodore A.), Пат. США 2668861, 9.02.54

Соединения общей ф-лы $ROC{=}C(OCH_3)C(OR){=}$ $=CHC(OCH_3){=}CH$, где OR — эфирная группа, способная к отщеплению, получают р-цией хинона общей ф-лы $O{=}CC(OR){=}CHC({=}O)CH{=}C(OR)$ с ангидридом низшей алифатич. карбоновой к-ты в присутствии восстановителя с последующей обработкой полученного продукта метиловым эфиром сильной неорганич. к-ты в присутствии щелочи. Я. Ш.

4863 П. Хлорированные эфиры. Барбер, Грин (Chlorinated ethers. Barber H. J., Green M. B.) [May and Baker, Ltd]. Англ. пат. 712478, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 1238 (англ.)]

Соединения общей ф-лы $ROCH_{3-n}Cl_n$ (R — фенил, замещенный 1 или более атомом Cl, $n = 1 - 3$) получают р-цией в жидкой фазе при 160—260° в-ва общей ф-лы $RO\,CH_{3-n},Cl_m$ ($m = 0 - 2$) с Cl_2 до поглощения необходимого кол-ва Cl_2. При пропускании Cl_2 через *п*-хлоранизол и PCl_5 при 190—195° образуется *п*-хлорфеноксиметилхлорид (т. пл. 29—30°, т. кип. 105—115°/15 *мм*). Получены: *п*-хлорфеноксидихлорметан (т. кип. 116,5—120,5°/13 *мм*, d_{15}^{15} 1,4168, n_D^{15} 1,5550); *п*-хлорфеноксitрихлорметан (т. кип. 126,5—127°/13 *мм*, d_{15}^{15} 1,4967, n_D^{15} 1,5570); 2,4-дихлорфеноксиметилхлорид (т. пл. 55,5—56,5°), 2,4-дихлорфеноксихлорметан (т. пл. 37—38°; т. кип. 83—86°/0,3 *мм*); 2,4-дихлорфенокситрихлорметан (т. кип. 90—95°/0,3 *мм*); 2,5-дихлорфеноксиметилхлорид (т. пл. 52—54°); 2,4,6-трихлорфеноксиметилхлорид (т. пл. 34—35°, т. кип. 90—95°/0,3 *мм*); 2,4,6-трихлорфеноксitрихлорметан (т. кип. 100—103°/0,3 *мм*); пентахлорфеноксиметилхлорид (т. пл. 93—94°). Н. П.

4864 П. Ароматические и гидроароматические гидроперекиси (Aromatic and hydroaromatic hydroperoxides) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 712708, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 1238 (англ.)]

Гидроперекиси ароматич. и гидроароматич. углеводородов получают окислением гидроароматич. или алкилзамещ. ароматич. углеводородов ф-лы $CHR'R''R'''$ (R' — арил; R'' — алкил; R''' — Н или алкил) O_2-содержащим газом в присутствии Се. Через размешиваемую смесь 0,2 *г* Се-нафтената (18.6% Се), 17 *г* C_6H_6 и 173 *г* $C_6H_5C_2H_5$ при 90° в течение 6,5 час. пропускают O_2. После поглощения 1 *л* O_2 (объем при норм. условиях) образуется α-гидроперекись этилбензола (85%). Получены гидроперекиси: изопропилбензола, *п*-цимола, метилциклогексана, тетрагидронафталина, декагидронафталина, изопропилнафталина и этилизопропилнафталина. Н. П.

4865 П. Кетимины и способ их получения. Бломберг, Брус (Ketimines and process of preparing same. Blomberg Richard Nelson, Bruce William F.), [American Home Products Corp.]. Пат. США 2700682, 25.01.55

Кетимины получают р-цией первичного низшего алкиламина с кетоном ф-лы $RCOR'$, где R и R' — аралкилы (фенил низший алкил, оксифенил низший алкил, низший алкоксифенил низший алкил, низший алкилфенил низший алкил, аминофенил низший алкил, хлорфенил низший алкил и пиперонил; R', кроме того, может быть также алкилом). При этом образуется продукт присоединения, содержащий ОН-группу, который затем дегидратируют при т-ре ниже 80° с помощью КОН, сильно щел. неорганич. солей К или окисей щел.-зем. металлов в условиях, предотвращающих окисление. Патентуются кетимины общей ф-лы $R''CH_2C({=}NR''')$-CH_3, где R'' — алкил с 1—2 атомами С, R'''—фенил, оксифенил или низший алкоксифенил. Н. П.

4866 П. Способ получения кислородсодержащих ароматических соединений, в частности, бензойной кислоты. Реппе, Шеллер (Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, insbesondere von Benzoesäure. Reppe Walter, Scheller Heaning) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 881341, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2775—2776 (нем.)]

Указанные в-ва, в частности C_6H_5COOH, получают пропусканием паров циклооктатетраена вместе с O_2 или O_2-содержащими газами при 250—450° (350—400°) над окислами металлов IV—VI групп периодической системы, в особенности, V, Cr, Ti и Mo. Через фарфоровую трубку (длина 70 *см*, внутренний диам. 2 *см*) при 370° пропускают струю воздуха, содержащего ~50 *мг/л* циклооктатетраена, над катализатором из 13,7% MoO_2, 4,9% V_2O_5, 6,4% TiO_2 и 75% пемзы, получают C_6H_5COOH, выход 70%, т. пл. 122°; из остаточных газов выделяют немного C_6H_5CHO. В. У.

4867 П. Получение полихлорфеноксиуксусной кислоты. Гиллис, Чипман (Preparation of polychlorophenoxyacetic acids. Gillies Archibald, Chipman Harold R.) [United States Rubber Co.] Пат. США 2674622, 6.04.54

Применяемую в качестве регулятора роста растений полихлорфеноксиуксусную к-ту (I) получают прибавлением водн. р-ра гидроокиси щел. металла при перемешивании к р-ру полихлорфенола (II) и монохлоруксусной к-ты (III) в инертной водонерастворимой органич. жидкости (углеводород или галоидированный углеводород) при т-ре не выше 60°, что увеличивает выход I. Относительные кол-ва реагентов, р-рителя, воды и гидроокиси щел. металла должны быть такими, чтобы pH реакционной массы был 8,3—9,3, кол-во р-рителя должно составлять 0,5—3 ч. от веса реагентов, воды должно быть 30—60% от веса реагентов, II берут в избытке по отношению к III. После нагревания реакционной массы в условиях, способствующих образованию соли щел. металла I, выделяют I. И. Ш.

4868 П. Способ получения бензилового эфира миндальной кислоты. Клагес (Procédé pour la préparation d'ester benzylique de l'acide mandélique et produits conformes à ceux obtenus. Klages A.), Франц. пат. 1072798, 15.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 1, 107 (франц.)]

Бензиловый спирт и миндальную к-ту нагревают в присутствии щел. или щел.-зем. солей миндальной к-ты, щел.-зем. солей угольной к-ты или других аналогичных катализаторов. Непрерывное удаление образующейся воды повышает выход эфира. Этерификацию проводят при 140—160°. О. С.

4869 П. Способ получения терефталевой кислоты (Procédé pour la préparation de l'acide téréphtalique) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1070164, 20.07.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 1, 113 (франц.)]

α, α'-Дихлорксилол обрабатывают при т-рах выше его т-ры плавления 20—65%-ной HNO_3. О. С.

4870 П. Способ получения бензолдикарбоновых кислот. Качман (Verfahren zur Herstellung von Benzoldicarbonsäuren. Katschmann Ewald) [Imhausen und Co. G. m. b. H.]. Пат. ГФР 886307, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3803 (нем.)]

Бензолдикарбоновые к-ты получают окислением толуиловых к-т (I) $KMnO_4$. 158 *г* смеси I, содержащей ~20% *п*-I и 80% *м*-I (содержание I ~7,4%) и образующейся при окислении воздухом технич. смеси *п*- и *м*-ксилола в присутствии Со-катализатора, растворяют в р-ре NaOH и окисляют при т-ре кипения 65 *г* $KMnO_4$. Подкислением выделяют 48 *г* смеси к-т, содержащей

44 г терефталевой и 4 г изофталевой к-ты. Бензолкарбоновые к-ты отделяют от не вступивших в р-цию I экстракцией горячей водой. Терефталевую к-ту можно отделить от I также через метиловый эфир. С. С.

4871 П. Способ получения алкилнитроароматических кетонов. Олт, Говард (Method of making alkyl-nitro aromatic ketones. Alt Arthur, Howard Robert E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2674628, 6.04.54

Алкилзамещенные ароматич. в-ва общей ф-лы $R(R')-CHR''(NO_2)$, где R — H или алкил, R′ — алкил, R″ — арил, окисляют газообразным O_2 в отсутствие катализатора при 135—200°, из реакционной массы выделяют кетон общей ф-лы $R'COR''(NO_2)$. Б. М.

4872 П. Выделение индофенола. Като (Separation of indophenols. Kato Takeo) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 3470, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4021 (англ.)]

10 ч. *о*-толуидина и 12 ч. *п*-нитрозофенола конденсируют в 86 ч. 84%-ной H_2SO_4 при 13°; продукт обрабатывают 30 ч. NaOH в 110 ч. лед. воды и 55 ч. Na_2CO_3 в 1500 ч. лед. воды; получают Na-индофенолят ф-лы

$HN{=}C_6H_3(CH_3){=}NC_6H_4ONa$-*п* (I)

(I), выход 90%, т. пл. 130° (разл.). В. У.

4873 П. Способ получения ароматических нитрилов. Уиллетт, Пейлтроп (Procédé pour la préparation de nitriles aromatiques. Willett Albert V. Jr, Pailthrop John R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1062324, 21.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 476 (франц.)]

Ароматическое соединение, галоидированное в ядре и содержащее 1—3 атома Cl, Br или J, вводят в р-цию по крайней мере с эквимолекулярным кол-вом HCN, необходимым для замещения желаемого числа атомов галоида. Р-цию проводят в паровой фазе в присутствии окиси Al, Ni или Si (катализаторы). Смесь паров пропускают через катализатор с объемной скоростью 250—1200 в 1 час. О. С.

4874 П. Способ получения пентахлортиофенола из гексахлорбензола. Краусс, Оле (Verfahren zur Herstellung von Pentachlorthiophenol aus Hexachlorbenzol. Krauss Wilhelm, Ohle Heinz). Пат. ГДР 8668, 22.11.54

Пентахлортиофенол (I) получают нагреванием гексахлорбензола (II) при т-ре выше 150° с гидросульфидами щел. или щел.-зем. металлов в многоатомных спиртах, преимущественно в этиленгликоле. Р-цию можно проводить, исходя из гидроокисей или окисей щел. или щел.-зем. металлов, для чего их растворяют или суспендируют в многоатомном спирте и переводят в гидросульфиды пропусканием H_2S, а затем прибавляют II. Можно также вести р-цию пропуская H_2S. 140 г NaHS и 285 г II в 900 мл этиленгликоля нагревают при размешивании при 170—180° в течение 30 мин., охлаждают до 100°, отфильтровывают NaCl, отгоняют гликоль в вакууме, остаток растворяют в возможно малом кол-ве воды, отфильтровывают непрореагировавший II и осаждают I медленным подкислением разб. HCl, выход 80—90%, т. пл. 241—242° (из бзл.). Приведен также способ получения I с применением NaOH и H_2S (в этиленгликоле). В. У.

4875 П. Способ получения простых эфиров 4-меркаптоацетофенона. Профт (Verfahren zur Herstellung von Äthern des 4-Mercaptoacetophenons. Profft Elmar). Пат. ГДР 8671, 22.11.54

Простые эфиры 4-меркаптоацетофенона, применимые в качестве промежуточных в-в для синтеза фармацевтич. препаратов, получают нагреванием простых эфиров тиофенолов с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии небольшого кол-ва $ZnCl_2$. 4,5 кг метилового эфира тиофенола (т. кип. 83—87°/17 мм), 8 кг 98%-ного $(CH_3CO)_2O$ и 0,4 кг безводн. $ZnCl_2$ кипятят 4 часа, переработкой и перегонкой реакционной массы в вакууме получают метиловый эфир 4-меркаптоацетофенона, выход 67%, т. пл. 74—76°. Аналогично из *н*-пропилового эфира тиофенола (т. кип. 118°/20 мм) получают *н*-пропиловый эфир 4-меркаптоацетофенона, выход 55%, т. кип. 180°/18 мм, т. пл. 32—33°; из изоамилового эфира тиофенола (т. кип. 130—131°/15 мм) — изоамиловый эфир 4-меркаптоацетофенона, выход 57%, т. кип. 196—200°/15 мм, светложелтое масло; из *н*-пропилового эфира *о*-тиокрезола (т. кип. 123—124°/20 мм) — *н*-пропиловый эфир 3-метил-4-меркаптоацетофенона, выход 50%, т. кип. 194—200°/20 мм. В. У.

4876 П. Способ получения 6-хлор-2-амино-1-оксибензол-4-сульфокислоты. Бендль (Verfahren zur Herstellung von 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure. Bendl Leo) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 7899, 18.08.54

6-хлор-2-амино-1-оксибензол-4-сульфокислоту (I) синтезируют с хорошим выходом из 2,3-дихлор-1-нитробензола (II) (получаемого с 15%-ным выходом как побочный продукт при синтезе 3,4-дихлор-1-нитробензола). II сульфируют, получая 4,5-дихлор-3-нитробензол-1-сульфокислоту (III), которую затем кипятят с водн. р-ром NaOH для получения 6-хлор-2-нитро-1-оксибензол-4-сульфокислоты и, не выделяя, восстанавливают до I. В частности, 192 ч. II нагревают при перемешивании с 300 ч. 20%-ного олеума и 100 ч. 65%-ного олеума (6—10 час.) при 100° до полного растворения пробы в воде, разлагают массу смесью воды (400 ч.) со льдом (400 ч.) и высаливают Na-соль III прибавлением 360 ч. 25%-ного р-ра NaCl и 60 ч. твердой NaCl. Отделенную сухую Na-соль III взмучивают с 1520 ч. воды, нейтрализуют NaOH и добавляют 80 ч. NaOH. После 10—14 час. выдержки при 100° и подкисления восстанавливают Fe. Выход I 156 ч. (70%, считая на II). Н. С.

4877 П. Способ получения ацетиламида сульфаниловой кислоты. Дорн, Дидрих (Verfahren zur Herstellung von Sulfanilsäureacetylamiden. Dohrn Max, Diedrich Paul) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5047, 4.11.54

Ацетиламид сульфаниловой к-ты (I) получают р-цией галоидангидрида бензолсульфокислоты, содержащего в пара-положении к сульфогалоидангидридной группе аминогруппу или группу, превращающуюся в нее, с имидоэфиром уксусной к-ты; полученный продукт гидролизуют, а затем (или одновременно) превращают в в-во, содержащее свободную аминогруппу в ядре. 26,4 г хлорангидрида карбэтоксисульфаниловой к-ты нагревают 1 час при 100° с 12,4 г хлоргидрата имидоэфира уксусной к-ты в 25 мл безводн. C_5H_5N, р-р разбавляют 5-кратным кол-вом воды и подкисляют HCl, выпадает ацетимидоэфир карбэтоксисульфаниловой к-ты (II), т. пл. 113° (из разб. сп.). После короткого нагревания II с избытком спирт. KOH выпадает K-соль ацетамида карбэтоксисульфаниловой к-ты, нагреванием которой в 150 мл 2 н. KOH до полного растворения пробы в HCl и подкислением р-ра на холоду CH_3COOH осаждают I, выход выше 80%, т. пл. 181—182°. Вместо хлоргидрата можно применять свободный ацетимидоэфир, а вместо хлорангидрида карбэтоксисульфаниловой к-ты — другие сульфогалоидангидриды с иными группами, способными к превращению в аминогруппу, напр., ацетиламино-, нитро-, нитрозогруппой и т. п. При применении в качестве исходного в-ва хлорангидрида ацетилсульфаниловой к-ты в качестве промежуточного продукта получают ацетамид ацетилсульфаниловой к-ты, т. пл. 252°. В. У.

4878 П. Получение аминоалкиловых эфиров диарилкарбинолов. Кьюсик (Production of aminoalkyl

ethers of diaryl carbinols. Cusic John W.) [C. D. Searle and Co.]. Канад. пат. 504331, 13.07.54

Указанные в-ва получают нагреванием при 65—120° 1—1,2 моля галоидаминоалкила ф-лы XRR′, где X — галоид, R — низший алкилен, R′— ди- или моноалкиламиногруппа (алкил — низший) или 1-пиперидил, с 1—1,2 молями диарилкарбинола ф-лы $R''C_6H_4CH(OH)$-C_6H_4R''', где R″ и R‴ — H, NH_2 или низший алкил, в присутствии 1—1,2 молей щелочи. В частности, указано получение диалкиламиноалкилового и β-диметиламиноэтилового эфиров бензгидрола. Н. С.

4879 П. Пропандиолы (Propane diols) [Parke, Davis and Co.]. Австрал. пат. 161312, 10.03.55

1-фенил-2-дихлорацетамидопропандиолы-1,3, общей ф-лы n-$RC_6H_4CH(OH)CH(NHCOCHCCl_2)CH_2OH$(I)(R—H, галоид, нитрогруппа, низший алкоксил или фенил), получают р-цией дихлорацетонитрила с аминодиолом общей ф-лы n-$RC_6H_4CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ в водн. среде при т-ре ниже 100°; бо́льшая часть полученного промежуточного продукта при этом подвергается гидролизу с образованием I. В. У.

4880 П. Получение производных 1-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (Production of 1-nitrophenyl-2-aminoprорane-1,3-diol derivatives) [Parke, Davis and Co.]. Австрал. пат. 161814, 25.03.53

Производные 1-нитрофенил-2-аминопропандиолов-1,3 общей ф-лы $R'''(NO_2)C_6H_3CHOHCH(NHR)CH_2OH$ получают избирательным восстановлением сложноэфирной и (или) карбоксильной групп в производных нитрофенилсерина общей ф-лы $R'''(NO_2)C_6H_3CH(OR')CH$-$(NHR)COOR''$, где R и R′—H или ацил (одинаковы или различны); R″—H, низший алкил, фенил или фенaлкил; R‴ — H, галоид, низший алкил или низший алкоксил. В. У.

4881 П. Способ получения исчерпывающе ацилированных 1-нитрофенил-2-аминопропандиолов-1,3 (Fremgangsmåde till fremstilling af fuldstaendig acylerede 1-(nitrofenyl)-2-aminopropan-1,3-diolforbindelser) [Parke, Davis and Co.]. Дат. пат. 76562, 26.10.53

Способ получения исчерпывающе ацилированных 1-нитрофенил-2-аминопропандиолов-1,3, общей ф-лы $NO_2R'R''C_6H_2O(OX)RCH(NHX)CH_2OX$ (I) (R — H или алкил, содержащий не более 4 атомов C; R′R″ — одинаковые или различные заместители: H, галоид, алкил или алкоксил, содержащий не более 4 атомов C; X — алифатич. ацил, содержащий не более 4 атомов C, бензоил или бензоил, замещ. одним или несколькими алкилами, алкоксилами, атомами галоида, нитро-, карбоксильными или эфирными группами), заключается в том, что исчерпывающе ацилированный 1-фенил-2-аминопропандиол-1,3 ф-лы $RR''C_6H_3O(OX)RCH(NHX)$-CH_2OX (II), нитруют смесью конц. $H_2SO_4 + HNO_3$, 100%-ной или дымящей HNO_3. В качестве исходного в-ва применяют рацемическую псевдоформу II, в которой R, R′, R″ — H. I и II существуют в виде *цис*- и *транс*- форм, обозначаемых *цис*-форма — регулярная форма (рег.) и *транс*-форма — псевдоформа (Ψ), каждая форма состоит из рацемической смеси оптических изомеров. 2 *г* триацетильного производного (DL)-Ψ-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 вносят порциями в смесь 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 2,5 *мл* конц. HNO_3. Нитруют при 0° до полного растворения аминодиола и смесь выливают на лед. Р-р несколько раз извлекают этилацетатом, промывают р-ром Na_2CO_3 и р-ритель отгоняют в вакууме. Остаток — триацетильное производное (DL)-Ψ-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3, т. пл. 145° (сп.). Описанным способом получены триацетильные производные следующих в-в: (DL)-рег-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамидопропандиола-1,3, т. пл. 134° (сп.); (DL)-рег-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3; (DL)-Ψ-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3; (DL)-Ψ-1-*м*-метокси-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3; (DL)-рег-1-(2′-нитро-4′,5′,-диметилфенил)-2-аминопропандиола-1,3 (DL)-Ψ-2-амино-3-*n*-нитрофенилбутандиола-1,3; (DL)-Ψ-1 фенил-2-ацетамидо-3-ацетоксипропанола-1, т. пл. 167—168°. К. Г.

4882 П. Способ получения сульфимидов. Хентрих, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von Sulfonamiden. Hentrich Winfried, Engelbrecht Heinz-Joachim) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ГФР 914856, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 254 (нем.)]

Способ получения сульфимидов состоит в конденсации ароматич. карбоновой к-ты или галоидангидрида сульфокислоты с ароматич. сульфамидом или его металлпроизводным. При этом по меньшей мере один из компонентов должен иметь остаток, способный к превращению в аминогруппу, для того, чтобы в продукте р-ции образовалась одна или несколько аминогрупп. Продукт р-ции ацилируют ароматич. карбоновой к-той, ее функциональным производным или производным ароматич. сульфокислоты, при этом необходимо взять такие исходные в-ва, чтобы конечный продукт содержал не менее 2 атомов галоида. Водорастворимые соли указанных в-в служат для пропитки шерсти, текстиля, мехов, волоса, перьев, кожи, природного и искусств. волокна с целью защиты от вредителей. 3,3-динитробензолдисульфимид (I) получают из 3-нитробензолсульфамида и 3-нитробензолсульфохлорида в р-ре NaOH; 3,3′-диаминодибензолдисульфимид Na (II)—восстановлением I железом в CH_3COOH с последующим высаливанием *бис*-[3-(3,4-дихлорбензолсульфониламино)-бензол-сульфон]-имид-Na, р-цией II с 3,4-дихлорбензолсульфохлоридом в р-ре Na-ацетата и высаливанием (светло-серый порошок). Аналогично получают: *бис*-[3-(2,4,5-трихлорбензолсульфониламино)-бензолсульфон]-имид-Na и (3,4-дихлорбензоил)-[3-(3-карбоксибензолсульфониламино)-бензолсульфон]-имид-Na. Н. П.

4883 П. N-(*n*-аминобензолсульфонил)-3,4-диметилбензамиды. Сато [N-(*p*-Aminobenzenesulfonyl)-3,4-dimethylbenzamide. Sato Tetsuo). Япон. пат. 3677, 3678, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4019 (англ.)]

19,2 *г* $3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3C(=NOC_2H_5)NH_2$, 25,7 *г* *n*-ацетамидобензолсульфохлорида и 11 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* ацетона кипятят 6 час., отфильтровывают NaCl, удаляют из фильтрата ~66%, содержащегося в нем ацетона, остаток подкисляют HCl, фильтруют, фильтрат подщелачивают, фильтруют и доведением pH фильтрата до 6,5 выделяют 26,5 *г* *n*-$[3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3C(=NOC_2H_5)$-$NHSO_2]C_6H_4NHCOCH_3$ (I), т. пл. 165—175° (т. пл. 191° из CH_3OH); затем HCl pH доводят до 3 и выделяют 3,5 *г* *n*-$[3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3CONHSO_2]C_6H_4NHCOCH_3$ (II). К 5 *г* I в 100 *мл* 36%-ного CH_2O постепенно приливают при т-ре ниже 20—25° 50 *г* конц. H_2SO_4, оставляют на 2 дня и затем выливают на 100 *г* льда. Получают 4,25 *г* II, т. пл. 238—240°. Омылением II минер. к-той получают *n*-$[3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3CONHSO_2]C_6H_4NH_2$ (III) (пат. 3677). В р-р 10,5 *г* NaOH в 90 *мл* воды постепенно вносят 41 *г* порошкообразного $3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3C(=NOH)NH_2$ и при 25—30° приливают 33 *г* диметилсульфата, размешивают 30 мин., отфильтровывают продукт и промывают водой, получают 22 *г* $3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3C(\cdot NOCH_3)NH_2$ (IV), т. пл. 84—86°. Фильтрат после выделения IV подщелачивают NaOH до pH >10, масляный слой извлекают C_6H_6 и перегонкой выделяют 17 *г* $3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3$-$C(=NH)N(OH)CH_3$ (V), т. кип. 133°/5 *мм*. 35 *г* *n*-ацетаминобензолсульфохлорида в 100 *мл* безводн. ацетона в течение 2 час. прибавляют к кипящей смеси 17,8 *г* IV, 50 *мл* ацетона и 16,8 *г* $NaHCO_3$, кипятят 5 час., р-р фильтруют, отгоняют ацетон, остаток обрабатывают 20 *мл* 35%-ной HCl и 200 *мл* ледяной воды, оставляют стоять ~12 час., продукт отфильтровывают и обрабатывают смесью 50 *мл* 35%-ного CH_2O, 15 *мл* конц.

H_2SO_4 и 12 *мл* конц. HCl, оставляют на ~12 час. и промывают осадок CH_3OH, получают 21 *г* II, выход 61%, т. пл. 236°. Гидролизом II получают III, т. пл. 213—214°, гидролизом V получают III, т. пл. 212—213 (пат. 3678. В. У.

4884 П. Способ получения полупродукта (Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 297018, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955. **126**, № 4, 928 (нем.)]

Нагреванием Na-соли 2,4-динитро-1-хлорбензолсульфокислоты с хлорсульфоновой к-той при 150—155° получают хлорангидрид 2,4-динитро-1-хлорбензол-6-сульфокислоты (т. пл. 105—106°), р-цией последнего с NH_3 получают 2,4-динитро-1-хлорбензол-6-сульфамид (т. пл. 188—190°), который кипячением с водн. суспензией $Ca(OH)_2$ превращают в 2,4-динитро-1-оксибензол-6-сульфамид (т. пл. 231—232°). Нагреванием последнего с водн. р-ром NaSH при 60° получают 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфамид (т. пл. 201°), являющийся полупродуктом для синтеза красителей. Н. П.

4885 П. Алкилдиариловые эфиры ортофосфорной кислоты (Alkyl diaryl esters of ortho phosphoric acid) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 155259, 4.03.54

Моноалкилдиарилфосфаты общей ф-лы O=P(OR)-$(OR')_2$, где R — алкил с 6—12 атомами C, имеющий разветвленное строение и оканчивающийся группой CH_2—, или алкоксиэтил, алкил которого имеет 4—12 атомов C; R′ — хлорфенил, получают взаимодействием эквимолекулярных кол-в, соответствующих первичного алифатич. спирта или алкоксиэтилового спирта с $POCl_3$. Образующийся моноалкилфосфорилдихлорид добавляют к водн. р-ру Na-хлорфенолята (молярное соотношение 1 : 2). Выделяют чистый моноалкилдиарилфосфат. И. Ш.

4886 П. Способ получения α-(оксифениламино)-антрахинона [Verfahren zur Herstellung eines α-(Oxyphenylamino)-anthrachinons] [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Швейц. пат. 294699, 1.02.54 [Chimia, 1954, 8, № 6, 163 (нем.)]

1-метиламино-4-(4′-оксифениламино)-антрахинон получают обработкой 1-метиламино-4-(4′-метоксифениламино)-антрахинона кислыми в-вами при низкой температуре. В. У.

4887 П. Способ получения 2,6-*бис*-(5′-бензоиламиноантрахинониламино-1′)-антрахинона (Procédé de préparation de 2,6-*bis*-(5′-benzoylamino-anthraquinonylamino-1′-anthraquinone) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 294021, 4.01.54 [Chimia, 1954, **8**, № 6, 162 (нем.)]

Из 1-галоид-5-бензоиламиноантрахинона и 2,6-диаминоантрахинона в присутствии катализатора, содержащего Cu и J, получают целевой продукт. В. У.

4888 П. 3-замещенные 3,4-дигидрокумарины и способ их получения. Коэн, Хит-Браун (3-Substituted-3,4-dihydrocoumarins and process for the manufacture thereof. Cohen A., Heath-Brown B.) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 701120, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 582 (англ.)]

Соединения общей ф-лы 3′-R 1-ацил-2′-кетопирано-(5′,6′-5,4)-пери-нафтазол (R — карбалкокси-, карбобензилокси- или CN-группа) получают р-цией 1-ацил-5-диалкиламинометил-4-окси-пери-нафтазола с соединением ф-лы CHMRR′ (M — щел. металл; R′ — карбалкоксигруппа). Из N-ацетил-4-окси-пери-нафтазола, 25%-ного водн. $NH(CH_3)_2$, 40%-ного CH_2O и спирта при 100° получают N-ацетил-4-окси-5-диметиламинопери-нафтазол, т. пл. 178 (разл.); при взаимодействии последнего с $CHNa(COOC_2H_5)_2$ в ксилоле при 100—105° в атмосфере N_2 образуется 3′-карбэтокси-1-ацетил-2′-кетопирано-(5′,6′-5,4)-пери-нафтазол, т. пл. 193—195°. Аналогично получают N-ацетил-4-окси-5-диметиламинометил- и 3-циан-1-ацетил-2′-кетопирано-(5′,6′-5,4)-пери-нафтазол, т. пл. ~230°. А. Е.

4889 П. Галоидирование алкилтиофенов. Кларк (Halogenation of alkyl thiophene derivatives. Clarke John T.), [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 495459, 18.08.53

Алкилтиофены (I) галоидируют преимущественно в боковую цепь пропусканием I и галоида в р-ционную зону при 260—400° так, чтобы скорость введения I была 50—200 об. в 1 час на 1 об. реакционного пространства, а молярное отношение I к галоиду было бы ⩾2. Этим способом получен 2-(1,1-диметил-2-хлорэтил)-тиофен. И. Ш.

4890 П. Получение 5-бензилокситриптаминов. Спитер (Preparation of 5-benzyloxytryptamines. Speeter Merrill E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2703325, 1.03.55

5-бензилокситриптамин и его соли с к-тами получают взаимодействием 5-бензилоксиндола с реактивом Гриньяра; образующийся 5-бензилоксиндолмагнийгалогенид, реагируя с галоидацетонитрилом, дает 5-бензилокси-3-индолацетонитрил. Восстановлением нитрильной группы последнего гидридами металлов или H_2 в присутствии катализаторов гидрирования получают 5-бензилокситриптамин. И. Ш.

4891 П. Метод получения 2-аминопиридинов. Бениш, Мицш (Verfahren zur Herstellung von 2-Aminopyrimidinen. Behnisch Robert, Mietzsch Fritz) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 889445, 10.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12813 (англ.)]

2-аминопиримидин или его ацильные, алкильные арильные, азометинные производные, являющиеся промежуточными продуктами в произ-ве 2 сульфопиримидина, получают конденсацией пропаргилового альдегида (I) или его ацеталей или меркапталей с гуанидином (II) или с его ацильными, алкильными, арильными, азометиновыми или цианпроизводными в присутствии обычно применяемых конденсирующих агентов. 45 *г* карбоната II (или соответствующее кол-во нитрата II) осторожно добавляют при перемешивании к 450 *г* H_2SO_4 (уд. в. 1,835), осторожно прибавляют по каплям 27 *г* I, затем реакционную массу перемешивают 24 часа при ~20°, выливают на лед, подщелачивают и экстрагируют CH_2Cl_2. После удаления р-рителя и очистки сублимацией в вакууме получают бесцветные кристаллы 2-аминопиримидина, т. пл. 128°. Аналогичным способом получены: 2-бутиламинопиримидин (т-ра плавления пикрата 128—129°) из сульфата бутилгуанидина (белые иглы, т. пл. 212—213°) и I; 2-фениламинопиримидин (белые кристаллы, т. пл. 114—115°) из фенилгуанидина и I. И. Ш.

4892 П. Никотиновая кислота из пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты. Танабе, Араи (Nicotinic acid from pyridine-2,5-dicarboxylic acid. Tanabe Keisei, Arai Komei) [Showa Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2734, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2523 (англ.)]

100 *г* пиридин-2,5-дикарбоновой к-ты и 400 *г* воды нагревают в автоклаве при 190° и 28 *ат* в течение 2 час., охлаждают, продукт кипятят со 100 *г* воды, фильтруют и упариванием фильтрата выделяют никотиновую к-ту, выход 94,7%, т. пл. 229—230°. В. У.

4893 П. Способ получения изоцинхомероновой кислоты и декарбоксилирования последней в β-пиридинкарбоновую кислоту. Эриэс (Process of making isocinchomeronic acid and decarboxylation of same to niacin. Aries Robert S.). Пат. США 2702802, 22.02.55.

β-Пиридинкарбоновую к-ту (ниацин) готовят декарбоксилированием изоцинхомероновой к-ты путем на-

гревания до т-ры выше 180° в смеси с инертной и не корродирующей жидкостью, напр., водой, конц. H_2SO_4, циклогексаноном или маслом, применяющимся в качестве теплоносителя при высоких т-рах. Б. М.

4894 П. **Получение изоникотиновой кислоты** (Preparation of isonicotinic acid) [Aktiebolaget Bofors]. Англ. пат. 709176, 19.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii 777 (англ.)]

Изоникотиновую к-ту получают, окисляя при повышенной т-ре смесь гомологов пиридина, содержащую 4-метилпиридин, водн. HNO_3 или водн. р-ром HNO_3 и нитрата. 80 *г* смеси 4-метилпиридина (42%), 3-метилпиридина (34%) и 2,6-диметилпиридина (24%) нагревают с 1275 *г* 10%-ной водн. HNO_3 до 190°, поднимают т-ру до 235° (давл. 40 *ат*), выдерживают 1 час при 220—230° и 30—40 *ат* и упаривают до 450 *мл*. Выпадает 25 *г* изоникотиновой к-ты, пригодной для получения гидразида. Б. М.

4895 П. **Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота из 5-этил-2-пиколина. Танабе, Араи** (Pyridine-2,5-dicarboxylic acid from 5-ethyl-2-picoline. Tanabe Keisei, Arai Komei) [Showa Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2730, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2523 (англ.)]

24,2 *г* 5-этил-2-пиколина, 200 *г* $Cu(NO_3)_2$ и 300 *мл* воды нагревают 3 часа в автоклаве при 205°/28 *ат*, охлаждают, отфильтровывают и промывают продукт водой; осадок кипятят 1 час с 10%-ным р-ром NaOH, удаляют CuO и подкислением р-ра до pH 3 выделяют пиридин-2,5-дикарбоновую к-ту, выход 98,5%, т. пл. 246—247°. В. У.

4896 П. **Способ получения 2-[индолил-(3)-метил]-пиперидинов** [Procédé pour la préparation de 2-(indolyl-(3)-méthyl]-pipéridines] [N. V. Amsterdamsche Chininefabriek]. Франц. пат. 1071198, 26.08.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1220 (франц.)]

Продукт конденсации изатина с α-пиколином — 3-[пиридил-(2)-метил]-3-оксиоксиндол восстанавливают щел. металлом в спирте (предпочтительно Na в C_4H_9OH) и затем для образования целевого продукта алкилируют атом N в пиридильной группе. Н. П.

4897 П. **Способ получения 1-бензилбензтетрагидроизохинолина. Луттер, Кауэр** (Procédé pour la production de la 1-benzyl-Bz-tetrahydroisoquinoleine. Lutter Clemens, Cauer Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1032640, 3.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2727—2728 (нем.)]

Конденсацией 1-фенацетилциклогексанона-2 с цианацетамидом получают 1-бензилбензтетрагидро-4-цианизохинолон-3. Омылением и декарбоксилированием последнего получают 1-бензилбензтетрагидроизохинолон-3, образующий при галоидировании 1-бензилбензтетрагидро-3-галоидизохинолин, из которого удаляют галоид восстановлением (напр., H_2 в присутствии Pd) и получают 1-бензилбензтетрагидроизохинолин — масло, т. кип. 143°/0,3 *мм*; пикрат, т. пл. 132°; кислый сульфат, т. пл. 214°. Продукт применяют в качестве исходного в-ва для синтеза соединений ряда морфина. В. У.

4898 П. **Способ получения 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолина. Луттер, Кауэр** (Procédé pour la production de la 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroisoquinoléine) Lutter Clemens, Cauer Ernst [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1032650, 3.07.53

Каталитическим гидрированием р-ра 1-фенацетилциклогексенил-2-ацетонитрила (I) в CH_3OH в присутствии скелетного Ni при 80—100° и давлении H_2 60 *ат* получают 1,2,3,4,5,6,7,8,-октагидроизохинолин, т. кип. 140°/0,7 *мм*; пикрат, т. пл. 155—157°. I получают р-цией хлористого фенацетила с циклогексенилацетонитрилом в присутствии $AlCl_3$. 1-бензилпроизводное I является полупродуктом для синтеза соединений ряда морфина. В. У.

4899 П. **Способ получения азотсодержащих гетероциклических соединений** (Heterocyclic nitrogen compounds and methods for obtaining same) [Parke, Davis and Co.]. Англ. пат. 705878, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, 252 (англ.)]

Галоидированные 7-замещенные-8-окси-аминометилхинолины или их соли с к-тами получают конденсацией галоидированного 8-оксихинолина с CH_2O и амином ф-лы (R)(R′)NH (R и R′—одинаковые или различные низшие алкилы или оксиалкилы или же насыщ. азотсодержащий гетероцикл, образованный этими радикалами), с солью этого амина с к-той, или со смесью продуктов, полученных при конденсации этого амина (или его соли) с CH_2O. Р-цией 5-хлор-8-оксихинолина, параформальдегида и диэтиламина в кипящем спирте получают 5-хлор-8-окси-7-диэтиламинометилхинолин (дихлоргидрат, т. пл. 197—198°, получены дибромгидрат и фосфат). Были получены следующие производные хинолина: 5-хлор-7-диметиламинометил- (т. пл. 232—234°, с разл.), 5-хлор-7-пиперидинометил- (т. пл. 222—224°, с разл.). Синтезированы следующие монохлоргидраты производных 8-оксихинолина: 5-хлор-7-морфолинометил-; 5-хлор-7-этил-2′-оксиэтиламинометил- (т. пл. 180—182°, с разл.); 5-хлор-7-(ди-*н*-пропиламинометил)-; 5-хлор-7-(ди-*н*-бутиламинометил)-; 5-бром-7-(диэтиламинометил)- (т. пл. 197—198°). Приготовлены дихлоргидраты: 6-хлор-7-пиперидинометил-8-оксихинолина (кристаллизуется с 0,5 моля воды, т. пл. 198—199°), 5-хлор-8-окси-7-пирролидинометилхинолина, 6-хлор-8-окси-7-диэтиламинометилхинолина. Кроме того, получены монохлоргидраты 6-хлор-8-окси-7-диметиламинометилхинолина и 6-хлор-8-окси-7-диметиламинометилхинолина, дибромгидрат 5-бром-8-окси-7-метилэтиламинометилхинолина и 5-фтор-8-окси-7-диэтиламинометилхинолин (т. пл. 78—80°). Л. Г.

4900 П. **Производство 3-пиразолидонов. Кендалл, Даффин** (Production of 3-pyrazolidones. Kendall John David, Duffin George Frank) [Ilford Ltd]. Пат. США 2704762, 22.03.55

3-Пиразолидоны получают нагреванием производных гидразина общей ф-лы $RNHNH_2$ с амидами общей ф-лы $R'R^2C=C(R^3)CONHR^4$ (R, R^1, R^2R^3, R^4—H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5, $C_{10}H_7$, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_4CH_3$, C_6H_4Cl или $C_6H_4OCH_3$). В. У.

4901 П. **Сульфокислоты пиразолина. Кендалл, Даффин** (Pyrazoline sulphonic acids. Kendall John D., Duffin George F.) [Ilford Ltd]. Канад. пат. 503992, 29.06.54

Соединения общей ф-лы $R^1NN{=}CR^2CH_2CHR$ (R — H, низший алкил, незамещ. фенил, низший алкоксифенил или хлорфенил; R^1— сульфофенил или низший алкилсульфофенил; R^2— незамещ. фенил, галоидфенил, низший алкилфенил или низший алкоксифенил) получают конденсацией в щел. среде кетона, $R^2COCH{=}{=}CHR$, или продукта присоединения к нему диалкиламина ф-лы $R^2COCH_2CHRNR^3R^4$ (R^3 и R^4— алкил) с ароматич. гидразинсульфокислотой ф-лы R^1NHNH_2. Н. С.

4902 П. **Оксазолины и методы их производства. Слак, Ашли, Берг** (Oxazolines and processes for producing same. Slack R., Ashley J. N., Berg S. S.), [Parke, Davis and Co.[. Англ. пат. 698542, 21.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 443 (англ.)]

Дихлорметилоксазолины 2-амино-1-*п*-нитрофенилпропандиола-1,3, общей ф-лы $CHCl_2C=NCH(R')CH(R)O$, где R — *п*-$NO_2C_6H_4$ и R′ — $HOCH_2$ или R — H и

R′ — *n*-$NO_2C_6H_4CH$ (OH), получают взаимодействием 2-амино-1-*n*-нитрофенилпропандиола-1,3 с иминоэфиром ф-лы HN = C ($CHCl_2$) XR или с его солью, где X — O или S, а R — остаток спирта или меркаптана RXH. При взаимодействии D (−)-*трео*-2-амино-1-*n*-нитрофенилпропандиола-1,3 с хлоргидратом дихлорацетимидоэфира в сухом пиридине при т-ре ∼ 20° в течение нескольких часов получают хлоргидрат пиридина и D-*трео*-4-*n*-нитрофенилоксиметил -2-дихлорметил-Δ^2-оксазолин, $C_{11}H_{10}O_4N_2Cl_2$, т. пл. 143—144°. $[\alpha]_D^{20}$ — 176,85° (в этилацетате), и D-*трео*-5-*n*-нитрофенил-2,2-дихлорметил-4-оксиметил-Δ^2-оксазолин, $C_{11}H_{10}O_4N_2Cl_2$, т. пл. 132—133°, $[\alpha]_D^{20}$ — 13,65° (в этилацетате). Получены следующие Δ^2-оксазолины: DL-*трео*-4-*n*-нитрофенилоксиметил-2-дихлорметил-, $C_{11}H_{10}O_4N_2Cl_2$, т. пл. 163—164°; DL-*трео*-5-*n*-нитрофенил-2-дихлорметил-4-оксиметил-, $C_{11}H_{10}$-$O_4N_2Cl_2$, т. пл. 128—129°; L-*эритро*-4-*n*-нитрофенилоксиметил-2-дихлорметил-, т. пл. 143° $[\alpha]_D^{25}$ — 37,0° (в ацетоне). рацемич.-*эритро*-4-*n*-нитрофенилоксиметил-2-дихлорметил-, т. пл. 167—168°. И. Ш.

4903 П. Полиэфиры замещенных оксазолидинов. Карнс (Polyether substituted oxazolidines and the like. Carnes Joseph J.), [American Cyanamid Co.] Канад. пат. 503542, 8.06.54

Полиэфиры гетероциклич. в-в получают нагреванием соединения общей ф-лы (R′) (R″) CO $(CR_2)_m$NH (R — H или алифатич. радикал, R′ — H, алифатич., ароматич., или гетероциклич. радикал, R″ — алифатич., ароматич. или гетероциклич. радикал, *m* = 2 — 3) с эпоксисоединениями, молекулярное соотношение гетероциклич. в-ва и эпоксисоединения должно быть от 1 : 1 до 1:100. Патентуются в-ва общей ф-лы (R)(R″)CO$(CR_2)_m$NX (X — группа — $[(CR_2)_aO]_n$H или — $(CH_2CHOHCHO)_n$H, *a* = 1 — 4, *n*=1— 100), в частности, 2-фенилоксазолидины ф-лы $C_6H_5CHOCH_2CH_2N(CH_2CHOHCH_2O)_3CH_2CHOHCH_2OH$ и ф-лы $C_6H_5CHOCH_2CH_2N(C_2H_4O)_{34}C_2H_4OH$. Е. Р.

4904 П. 2-Бензил-4-оксиметилен-5(4)-оксазолоны и метод их получения. Гаррис, Арт, Гофман, Фолкерс (2-benzyl-4-hydroxymethylene-5(4) oxazolones and process of preparing the same. Harris Stanton A., Arth Glen E., Hoffman Carl H., Folkers Karl) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 502098, 4.05.54

2-Бензил-4-оксиметилен-5(4)-оксазолоны, общей формулы: ROCH=CCOOC($CH_2C_6H_5$) = N, где R — алкил, получают реакцией α-фенилацетиламино-β,β-диалкоксипропионовой к-ты, алкоксильная группа которой является производным низшего алкила, с $(CH_3CO)_2O$ в качестве конденсирующего и дегидратирующего средства. Р-цией образующегося 2-бензил-4-алкоксиметилен-5(4)-оксазолона с гидроокисью щел. металла получают целевой продукт. И. Ш.

4905 П. Гетероциклические соединения, содержащие меркаптогруппу, и способ их получения. Хитчингс, Элион (Mercapto heterocycles and method of making. Hitchings George H., Elion Gertrude. B.) [Burroughs Wellcome and Co. (USA), Inc.]. Пат. США 2697709, 21.12.54

Патентуются соединения типа 6-меркаптопурина и 6-пуринилдисульфида. 6-меркаптопурин получают р-цией незамещ. в имидазольном ядре 6-хлорпурина с тиомочевиной и гидросульфидами щел. металлов. Н. П.

4906 П. 2-Диметиламино - 6 - (β-диэтиламиноэтокси)-бензтиазол. Уцуми [2-dimethylamino-6-(β-diethylaminoethoxy)-benzothiazole. Utsumi Isamu, and al.] [Tanabe Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 2487, 2.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2520 (англ.)]

17 *г* 2-диметиламино-6-метоксибензтиазола и 57%-ную HJ нагревают 5 час. при 100°, охлаждают, отфильтровывают продукт, вносят в горячую воду и подщелачиванием NH_4OH выделяют 14,5 *г* (91,5%) 2-диметиламино-6-оксибензтиазола. К полученному продукту в 75 *мл* безводн. CH_3OH добавляют 1,9 *г* Na, обрабатывают при 50—60° $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$, нагревают 6 час. при 65—70°, удаляют CH_3OH и NaCl, остаток извлекают бензолом и перегонкой выделяют 2-диметиламино-6-(β-диэтиламиноэтокси)-бензтиазол, выход 68%, т. кип. 195—200°/1 *мм*. В. У.

4907 П. Непрерывный способ производства дитиазилдисульфидов. Долт, Оглви (Continuous process for the manufacture of dithiazyl disulfides. Dolt Maurice L., Ogilvie Clinton B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504094, 6.07.54

Усовершенствование способа непрерывного произ-ва дитиазилдисульфидов (напр., дибентиазил-2,2′-дисульфида) окислением меркаптоарилентиазолов (напр., 2-меркаптобензтиазола) состоит в том, что смесь водн. щел. р-ра меркаптоарилентиазола и р-ра в-ва, способного образовывать ионы щел. металла (соли слабой к-ты и сильного основания), обрабатывают Cl_2, кол-во которого дозируют так, чтобы pH реакционной смеси (не выше 11 в начале процесса) в конце окисления был равен 6,5—7,0. Образовавшаяся суспензия дисульфида непрерывно удаляется из реактора со скоростью, равной сумме скоростей вводимых одновременно растворов. О. Ч.

4908 П. Аппарат для охлаждения гранулированных контактируемых веществ, в особенности гранулированных катализаторов, используемых при переработке углеводородов. Бергстром, Иствуд (Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen von körnigen Kontaktstoffen, insbesondere von körnigen Katalysatoren dei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Bergstrom Eric Victor, Eastwood Sylvander Cecil) [Socony-Vacuum Oil Co. Inc.]. Пат. ГФР 900333, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5896 (нем.)]

Гранулированные катализаторы (ГК) используемые при переработке углеводородов, пропускают в виде компактной массы, которая может разделяться на отдельные потоки и вновь соединяться в один поток, через трубчатый, вертикально расположенный холодильник с охлаждающей жидкостью (вода под давл. 21—24,5 *ат*, расплавленный KNO_3, жидкий металл). Т-ру ГК на выходе из холодильника регулируют скоростью протекания ГК через трубы холодильника, которые снаружи омываются охлаждающей жидкостью. В. И.

4909 П. Способ получения высокоактивных никелевых катализаторов гидрирования. Лангенбек, Гиллер (Verfahren zur Gewinnung hochaktiver Nickel-Hydrierkatalysatoren. Langenbeck Wolfgang, Giller Arnold) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 8151, 22.11.54

Высокоактивные Ni-катализаторы гидрирования получают нагреванием смешанных кристаллов Ni-формиата с щел.-зем. формиатами (преимущественно Mg-формиатом) или двойных или комплексных солей Ni-формиата с щел.-зем. формиатами (преимущественно Ba-формиатом) при т-ре выше 200° в струе H_2; из полученной массы катализатора посторонние в-ва можно выщелочить водой или подвергнуть хим. превращениям. 6 *г* Mg-Ni-формиата, содержащего 1 *г* Ni, нагревают 30 мин. при 230° в струе H_2 для удаления кристаллизационной воды, затем нагревают еще 85—100 мин. при 260—275° в струе H_2, по охлаждении взбалтывают несколько часов с р-ром 20 *г* NH_4Cl в 125 *мл* воды в ат-

мосфере H_2, центрифугируют и промывают. Этот катализатор гидрирует смесь 10 *мл* циклогексена и 10 *мл* спирта при 17°/1 *ата* со скоростью ~40 *мл/мин* H_2 на 1 *г* содержащегося Ni, т.е. равной скорости гидрирования со скелетным Ni; скорость гидрирования с этим же катализатором, но не отмытым от $MgCl_2$ составляет 40—60 *мл/мин* H_2 на 1 *г* Ni. 12 *г* $Ni(OOCH)_2 \cdot 2Ba(OOCH)_2 \cdot 4H_2O$ нагревают 50 мин. при 220—230° в струе H_2 для удаления кристаллизационной воды, затем нагревают еще 165 мин. при 265—275° в струе H_2, по охлаждении взбалтывают с водн. р-ром 2 *г* Na_2SO_4 в атмосфере H_2, промывают водой и удаляют воду спиртом, скорость гидрирования с этим катализатором составляет 20—30 *мл/мин* H_2 на 1 *г* Ni при 17°/1 *ата*. В. У.

См. также: 3466, 3467, 3680, 3746, 3748, 3757

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

4910. Сравнительное исследование некоторых азокрасителей — производных нафталина и аценафтена. Хотинский Е. С., Красовицкий Б. М., Шанина Р. М., Тр. н.-и. ин-та химии и хим. фак. Харьк. ун-та, 1954, 11, 101—107

С целью сравнения колористич. свойств синтезированы азокрасители (АК), $RNH_2 \rightarrow R'OH$, производные аценафтена и нафталина, содержащие ядра этих углеводородов в диазосоставляющей (ДС) RNH_2 (тип I) или в азосоставляющей (АС) R'OH (тип II). В АК типа I в качестве ДС применялись 5-аминоаценафтен (III) или α-нафтиламин (IV), а в качестве АС 1-нафтол-4-сульфокислота (V), 2-нафтол-6-сульфокислота (VI), 2-нафтол-3,6-дисульфокислота (VII) или 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота. АК, производные III, дают по шерсти более глубокие окраски, чем производные IV. Все АК типа I непрочны к мокрым обработкам. Из АК типа II исследованы комбинации ДС — *n*-нитроанилин (VIII), *м*-нитроанилин (IX) или 2-амино-4-хлортолуол (X) и АС — 5-аценафталид 2,3-оксинафтойной к-ты (XI) или азотол АНФ (XII), а также *о*-оксиазокрасители (ОАК): ДС-VIII (или IX) с АС-5-оксиаценафтен (XIII) (или 1-метил-4-нафтол (XIV)). АК из XI несколько прочнее к мокрым обработкам, чем АК из XII. ОАК из XIII дают на хлопке окраски более глубоких оттенков, чем ОАК из XIV, но одинаково непрочны к мокрым обработкам. Приведены $\lambda_{макс}$ спектров поглощения в диоксане следующих АК (указаны ДС и АС и $\lambda_{макс}$ в *мμ*): III → V, 520; IV → V, 510; III → VI, 490; IV → VI, 475; III → VII, 510; IV → VII, 500; XI → VIII, 460; XII → VIII, 450; XI → IX, 500; XII → IX, 490; XI → X 515; XII → X, 510. О. Ч.

4911. Кубовые антрахиноновые красители. Брэдли, Кроновитт (A staff-industry collaborative report. Anthraquinone vat dyes. Bradley Kevin J., Kronowitt Phillip), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 6, 1146—1156 (англ.)

Описан з-д кубовых красителей фирмы Ciba в США с проектной мощностью 1800 *т* в год пасты кубовых красителей, вырабатывающий ~35 различных марок кубовых красителей и большое кол-во полупродуктов. Подробно описаны произ-ва хинизарина, 1,4-диаминоантрахинона, антрахинон-1-сульфокислоты, 1-хлорантрахинона и Цибанон коричневого БР, приготовление выпускных форм и методы контроля. Н. В.

4912. Развитие красителей на основе азотолов. Цичер (The development of naphtol AS dyes. Zitscher Arthur), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 12, 530—539 (англ.)

Дан историч. обзор развития азокрасителей на основе ариламидов *о*-оксикарбоновых к-т. Рассматриваются вопросы зависимости между хим. строением азотолов и их субстантивностью, а также получения стабилизированных форм диазосоединений. Библ. 9 назв. О. С.

4913. О влиянии пространственного строения на окраску бензидиновых бисазокрасителей. Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Докл. АН СССР, 1954, 98, № 1, 71—74

Для изучения зависимости между субстантивностью и окраской бензидиновых дисазокрасителей (ДАК) от их пространственного строения в водн. р-рах и при фиксации на волокне исследованы ДАК, замещ. электронодонорными или электроноакцепторными группами в 3,3'-, 2,2'-, и 2-положениях остатка бензидина (I), полученные с Аш-кислотой, в качестве азосоставляющей. По глубине окраски р-ров ДАК из 3,3'-дизамещ. I (3,3'-ДАК) мало отличаются от ДАК из незамещ. I; заметное влияние оказывают лишь CH_3O- и NO_2-группы (указаны заместители в 3,3'-положениях дифенильного остатка и $\lambda_{макс}$ в воде и на целлофане в *мμ*): H,H, 580, 595; CH_3O, CH_3O, 595, 640; COOH, COOH, 575, 605; NO_2, NO_2, 560, 570; Cl, Cl 580, 580; CH_3, CH_3, 580, 620. Максимум поглощения 3,3'-ДАК на целлофане сдвигается в длинноволновую область, что подтверждает предположение, что у этих красителей под влиянием заместителей на цепь сопряженных двойных связей бензольные кольца дифенильного остатка принимают при фиксации на клетчатке копланарное расположение. По глубине окраски р-ров ДАК из 2,2'-дизамещ. I (2,2'-ДАК) занимают среднее положение между 3,3'-ДАК и моноазокрасителями из соответственно замещ. анилинов. Максимумы поглощения 2,2'-ДАК (указаны заместители и $\lambda_{макс}$ в воде и на целлофане в *мμ*): H,H, 580, 595; F,F, 555, 585; OH. OH, 550, 600; CH_3O, CH_3O, 560, 590; COOH, COOH, 560, 570; NO_2, NO_2, 535, 550; Cl, Cl, 550, 560; CH_3,CH_3, 550, 565; Br, Br, 550, 565 указывают на наличие пространственных затруднений в молекулах этих красителей, нарушающих копланарность бензольных колец I и ослабляющих взаимодействие двух половин красителя. Окраски ДАК из 2,2'-дифтор-,-диокси-и-диметоксизамещ. I на волокне соответствуют по глубине окраскам ДАК из I, но глубже окрасок их р-ров на 30—50 *мμ*, что, вероятно, связано с недостаточным тормозящим влиянием их заместителей на образование копланарной структуры на волокне; аналогичное явление отмечено для ДАК из 2-монозамещ. I (2-ДАК) (указаны заместители и $\lambda_{макс}$ в *мμ* в воде и на волокне): CH_3, 560, 605; J, 550, 590; NO_2, 560, 585. Предполагается, что у ДАК из незамещ. I угол между кольцами дифенильного остатка имеет миним. величину, такой же или немного больший угол имеют 3,3'-ДАК; величина угла у 2,2'-ДАК и 2-ДАК значительна, в результате при фиксации их на волокне происходит резкое углубление окраски. О. Ч.

4914. Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила. I. Исследование *бис*-азокрасителей из бензидина и его 2-моно-.2,2',- и 3,3-дизамещенных. Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Укр. хим. ж., 1954, 20, № 6, 646—660

Продолжена работа по исследованию влияния заместителей на пространственное строение и свойства дисазокрасителей (ДАК) ряда бензидина (I) (реф. 4913). Синтезированы и исследованы ДАК из 2,2'-дизамещ. I (2,2'-ДАК), 3,3'-дизамещ. I (3,3'-ДАК) и 2-монозамещ. I (2-ДАК), в качестве диазосоставляющих (ДС) и Аш-кислоты (II) или 1-нафтол-4-сульфокислоты (III), в качестве азосоставляющих (АС), а также моноазокрасители (МАК) из анилина (IV) или орто- и метазамещ. IV, с теми же АС. Для получения 2,2'-дифторбензидина (V) к р-ру 3,5 *г*

м-$NO_2 — C_6H_4 — F$ в 20 *мл* спирта добавляли 2 *г* твердого KOH, кипятили 1,5 часа, упаривали, отфильтровывали и промывали водой осадок азоксидифторбензола (VI), выход 60%, т. пл. 50° (из сп.). 1,2 *г* VI кипятили 10 мин. с 24 *мл* лед. CH_3COOH и 4,8 *г* Zn-пыли, к горячему фильтрату прибавляли конц. HCl; при охлаждении выпадает хлоргидрат V. Последний отфильтровывали, растворяли в воде и прибавлением NH_4OH выделяли свободное основание, т. пл. 116° (из бзл.). Все ДАК и МАК очищали хроматографированием на Al_2O_3 с последующим высаливанием из водн. р-ров Na-ацетатом и отмывкой последнего спиртом. Спектры поглощения водн. р-ров МАК показывают, что группы CH_3, OH, Cl, NO_2, SO_3H и COOH не оказывают значительного влияния на глубину окраски, несколько углубляет окраску CH_3O-группа; все МАК обладают ничтожной субстантивностью. Резкое углубление окраски в водн. р-рах и повышение субстантивности отмечено у замещ. 3,3′-ДАК (указаны ДС, АС, $\lambda_{макс}$ в *мμ* и субстантивность в %): IV, II, 520, 1; I, II, 580, 67; 3,3′-диметоксибензидин (VII), II, 595, 60; бензидин-3,3′-дикарбоновая к-та (VIII), II, 570, 45; 3,3′-динитробензидин (IX), II, 560, 36; 3,3′-дихлорбензидин (X), II, 580, 67; *о*-толидин (XI), II, 580, 56; IV, III, 490, 1; I, III, 540, 55; VII, III, 545, 52; VIII, III, 535, 45; IX, III, 520, 22; X, III, 535, —; XI, III, 540, 52. Электронодонорные CH_3O-группы углубляют, а электроноакцепторные NO_2-группы повышают окраску 3,3′-ДАК, что объясняется конкуренцией влияния 3,3′-заместителей в *о,о′*-положениях к азогруппам на цепь сопряженных двойных связей и отклонением дифенильных ядер от копланарности; на клетчатке они принимают планарное строение. По субстантивности большинство 3,3′-ДАК мало отличается от ДАК из I. По глубине окраски водн. р-ров и субстантивности 2,2′-ДАК занимают среднее место между 3,3′-ДАК и МАК (указаны ДС, АС, $\lambda_{макс}$ и субстантивность): *м*-толуидин (XII), II, 520,2; XII, III, 490,1; *м*-толидин (XIII), II, 550, 24; XIII, III, 510, 15, XI, II, 580, 56; XI, III, 540, 52. 2,2′ДАК из V и 2,2′-диоксибензидина (XIV) (АС=II) более субстантивны, чем остальные 2,2′-ДАК и дают на хлопке столь же глубокие окраски, как и ДАК из I, что указывает на планарность их дифенильных ядер на волокне. 2,2′-ДАК из XIV и II отличается индикаторными свойствами. При pH ниже 7 р-ры этого красителя обладают более высокой окраской ($\lambda_{макс}$ 550 *мμ*), чем р-ры незамещ. бензидинового красителя ($\lambda_{макс}$ 580 *мμ*), но малейшее увеличение pH выше 7 углубляет окраску ($\lambda_{макс}$ 580 *мμ*). Водн. р-ры ДАК из 2,2′-дифтор-, -дихлор- и -дибромзамещ. I (АС=II) близки по глубине окраски; первый более субстантивен и окрашен на волокне глубже прочих. ДАК из 2-нитробензидина (XV), IX и 2,2′-динитробензидина (XVI) с II характеризуются показателями (указаны ДС, $\lambda_{макс}$ в воде и на целлофане, субстантивность); XV, 560, 585, 55; XVI, 535, 550, 25; IX, 560, 570, 36, в результате большого гипсохромного эффекта двух NO_2-групп в *о,о′*-положениях к азогруппе или большего угла между бензольными кольцами XVI (взаимное отталкивание NO_2-групп). ДАК из XI, 2-метилбензидина (XVII) и XIII (АС=II) характеризуются показателями (указаны ДС, $\lambda_{макс}$ в воде и на целлофане, $\varepsilon_{макс}$ и субстантивность): XI, 580, 620, 49630, 56; XVII, 560, 605, 35000, 53; XIII, 550, 565, 21430, 24, т. е. наличие одного заместителя в орто-положении к связи дифенильных ядер (или двух в случае XI) не препятствует плоской структуре красителя на волокне. У 2-ДАК электроотрицательные заместители NO_2 и J содействуют более высокой окраске на целлофане, чем CH_3-группа; меньшая субстантивность J-замещ. ДАК объясняется большим объемом J по сравнению с NO_2 и CH_3-группами. О. Ч.

4915 П. Способ получения азокрасителей. Тёпель, Кшикалла (Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. Toepel Tim, Krzikalla Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 892809, 12.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13228 (англ.)]

Монооксиазокрасители (I), содержащие не меньше одной незамещ. SO_2NH_2-группы, обрабатывают алифатич. или ароматич. ацилирующими реагентами, не содержащими растворяющих заместителей. Ацилированные I, содержащие SO_2NH_2-группу в орто-положении к азогруппе, можно обрабатывать как таковые или на волокне в-вами, отдающими металл. Ацилированные I обладают лучшей растворимостью в воде, чем исходные, и окрашивают шерсть и родственное шерсти волокна из нейтр. или слабокислой ванны при т-ре ниже 100°. Металлизированные I окрашивают шерсть, хлопок, волокна из регенерированной целлюлозы и ацетилцеллюлозы, бумагу, кожу и лаки. Смесь 60 ч. I из диазотированного сульфаниламида (II) и 2-нафтола (III), 400 ч. $(CH_3CO)_2O$(IV) и небольшого кол-ва конц. H_2SO_4 кипятят 1 час; получают 35 ч. ацилированного I, окрашивающего шерсть в оранжево-красный цвет; при применении $(C_2H_5CO)_2O$ (V) вместо IV и при ацилировании IV моноазокрасителя из диазотированного 1-амино-6-метил-3-бензолсульфонамида и III получены продукты, обладающие аналогичными свойствами. I из диазотированного II и 1-фенил-3-метил-5-пиразолона, ацилированный IV (или V), окрашивает шерсть в желтый цвет; его Ва-комплекс — нерастворимый в воде пигмент. Ацилированный I из диазотированного *п*-хлоранилина и 2-нафтола-6-сульфамида или бензоилированные I из диазотированного метаниламида и III окрашивают шерсть в оранжево-красный цвет. Е. К.

4916 П. Желтые прямые азокрасители и способ их получения (Colorants azoiques substantifs jaunes et procédé pour les obtenir) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1065326, 24.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 3, 478 (франц.)]

Для получения желтых прямых азокрасителей диазотируют или бисдиазотируют прямые N-аминобензоилированные моно- или полиазокрасители, содержащие группы, способствующие растворимости в воде, и сочетают в щел. или содовой среде с барбитуровой к-той или ее, способными сочетаться, производными. О. С.

4917 П. Нерастворимые в воде дисазокрасители и способ их получения (Colorants disazoiques insolubles dans l'eau et procédé de préparation de ces colorants) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1066948, 10.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 2, 133 (франц.)]

Нерастворимые в воде дисазокрасители общей ф-лы [*о*-$(RO)C_6H_4NHCOCH(COCH_3) — N{=}N —$ *о*-ClC_6H_3-*п*—]$_2$ (R — алкил или арил) окрашивают пластмассы в желтый цвет, прочный к свету и р-рителям; они пригодны также для полиграфич. и лакокрасочной пром-сти и для окраски бумаги. О. С.

4918 П. Получение кислотных дисазокрасителей (Production of acid disazo dyestuffs) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 697709, 30.09.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 12, 510 (англ.)]

Дисазокрасители для кожи получают бисдиазотированием 2,6-диаминохлорбензол-4-сульфокислоты, сочетанием в среде минер. к-ты с 1 молем 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты, затем сочетанием в слабокислой или нейтр. среде с 1 молем другой азосоставляющей, содержащей не более одной сульфогруппы, напр. нафтолом-2,2-нафтол-6-сульфокислотой, 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, 1-фенил-3-метилпиразолон-5-сульфокисло-

той-3′, 2,4-диоксихинолином или 1,3-дикетоциклогексаном. При применении в качестве 2-й азосоставляющей нафтола-2 получают синевато-красный краситель. М. М.

4919 П. Полупродукты и способ их получения (Produits intermédiaires et procédé pour leur préparation). [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1067470, 16.06.54 [Teintex., 1955, **20**, № 2, 135 (франц.)]

Для получения азокрасителей предложены полупродукты общей ф-лы $CH_2—CO—N(C_{n-1}H_{2n-1}) — N=C(CONHR)$, где R — алициклич. или, предпочтительно, алифатич. остаток, непосредственно связанный с NH-группой одним из своих атомов C, соединенным по крайней мере с одним атомом H, *n* — целое число, предпочтительно равное 1. О. С.

4920 П. Способ получения медьсодержащих дисазокрасителей. Флейшхауэр (Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen Disazofarbstoffen. Fleischhauer Richard) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Пат. ГФР 880622, 22.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13230 (англ.)]

Cu-содержащие прямые дисазокрасители, пригодные для крашения хлопка, волокон регенерированной целлюлозы и полиамидных из бани, содержащей Na_2SO_4, получают сочетанием (в любой последовательности) 1 моля бисдиазотированного 4,4′-диамино-3,3′-диалкоксидифенила с 1 молем 1-нафтол-3,6- или -3,7-дисульфокислоты и 1 молем 1-нафтол-4- или -5-сульфокислоты и обработкой полученного дисазокрасителя Cu-отдающими средствами. 21,8 *кг* дианизидина диазотируют 13,8 *кг* $NaNO_2$ в водн. HCl и сочетают сначала с водн. р-ром 30,4 *кг* 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты в содовой среде, а затем с нейтр. водн. р-ром 23 *кг* 1-нафтол-5-сульфокислоты. Полученный дисазокраситель высаливают NaCl, отфильтровывают, растворяют в 5000 *л* воды и кипятят со смесью р-ра 52,5 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 200 *л* воды и 120 *л* NH_4OH, уд. в. 0,93, в течение ~24 час. в автоклаве при 90—95°. Cu-содержащий дисазокраситель—темный растворимый в воде порошок, окрашивающий хлопок в красновато-синий цвет. В. У.

4921 П. Трисазокрасители, их металлические комплексы и способ их получения (Colorants trisazoïques, leurs complexes métalliques et la préparation de ces produits)[Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1063486, 4.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 478 (франц.)]

Для получения трисазокрасителей сочетают 1 моль бисдиазотированного 4,4′-диамино-3,3′-диалкоксидифенила с 1 молем салициловой к-ты или ее производного и с 1 молем моноазосоединения, полученного сочетанием в кислой среде диазотированной 5-нитро-3-амино-2-оксибензойной к-ты с 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислотой. О. С.

4922 П. Полиметиновые красители. Кендалл, Фрай (Polymethine dyes. Kendall John David, Fry Douglas James) [Ilford Ltd]. Пат. США 2705234, 29.03.55

Предложены полиметиновые красители общей ф-лы $RN — (CH = CH)_n — C(R^4) = (CH — CH =)_x CH — C(= NR^2) — CH(= CH — CH)_y = C(R^5) — (CH = CH)_m — NR^1$ и их четвертичные соли общей ф-лы $XRN=(CH—CH)_n = C(R^4)—(CH=CH—)_x CH=C(NR^2R^3) — (CH= CH)_y CH = C(R^5) — (CH = CH)_m — NR^1$ (R и R^1 — алкил, оксиалкил или аралкил; R^3 — алкил, циклоалкил, аралкил или арил; R^2 — алкил или аралкил; R^4 и R^5 — остаток 5- или 6-членного гетероциклич. N-содержащего кольца, обычного для цианиновых красителей; *X* — анион; *n*, *m*, *x* и *y* — 0 или 1) В. У.

4923 П. Способ получения полиметиновых красителей. Дент, Брукер (Procédé de préparation de nouveaux colorants polyméthiniques et produits en résultant. Dent Samuel G., Jr, Brooker Leslie G. S.) [Soc. Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1059754, 29.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 107 (франц.)]

Конденсируют четвертичную циклоаммониевую соль, содержащую CH_3-группу в активном положении, с карбоксилатом диалкоксиметила. О. С.

4924 П. Антрахиноновые красители и способ их получения. Стрейли, Дикки (Nouveaux colorants anthraquinoniques et procédé pour leur préparation. Straley James M., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Франц. пат. 1056093, 24.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 972 (франц.)]

Конденсируют 4,5-динитро-1,8-диоксиантрахинон и первичный амин, напр. аминофенилэтиловый спирт или его алкиловые эфиры, в присутствии значительного кол-ва инертного р-рителя. Р-цию проводят предпочтительно при 110—170°. О. С.

4925 П. Способ получения промежуточного продукта для красителя антрахинонового ряда (Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffzwischenproductes der Anthrachinonreihe). [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 290293, 1.08.53 [Chimia, 1953, **7**, № 12, 296 (нем.)]

1,4-ди- (2′, 4′, 6′-триметилфениламино)-антрахинондисульфохлорид получают обработкой 1,4-ди-(2′,4′,6′-триметилфениламино)-антрахинона $ClSO_3H$. М. М.

4926 П. Способ получения стойких лейкосоединений кубовых красителей. Нестельбергер (Verfahren zur Herstellung haltbarer Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen. Nestelberger Franz). Пат. ГФР 906806, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7748 (нем.)]

Устойчивые лейкосоединения кубовых красителей получают по пат. ГФР 897992 (РЖХим, 1955, 56516) с тем отличием, что свободные лейкокислоты кубовых красителей или их щел. соли подвергают взаимодействию с органич. четвертичными фосфониевыми, стибониевыми или арсониевыми основаниями. В. У.

4927 П. Получение кубовых красителей (Vat dyestuff preparations and a process of producing same) [Badische Anilin-and Soda-Fabrik]. Англ. пат. 694473, 22.07.53 (J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 10, 387 (англ.)]

Пасты и порошки кубовых красителей, содержащие краситель в мелкодисперсном состоянии (размеры частиц лежат за пределами разрешающей способности оптич. микроскопа), получают осаждением свободного лейкосоединения из гидросульфитного куба подкислением в присутствии диспергатора (напр., продукта конденсации 2-нафталинсульфокислоты с CH_2O) и замешиванием отфильтрованного лейкосоединения с нефлоккулирующим диспергатором (напр., сульфитцеллюлозным щелоком). Разбавляя полученную вязкую массу водой, получают пасту красителя; сушкой и измельчением той же массы получают порошок. М. М.

4928 П. Получение алкилированных циклических соединений по меньшей мере с четырьмя конденсированными кольцами (Production of cyclic compounds having at least four condensed nuclei and containing alkyl groups) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 694072, 15.07.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 10, 385 (англ.)]

Циклические соединения алкилируют обработкой алифатич. спиртами или алкоголятами щел. металлов в плаве смеси $AlCl_3$ и хлорида щел. металла. В течение часа прибавляют 8 ч. CH_3OH к 25 ч. изодибензантрона в плаве 200 ч. $AlCl_3$ и 30 ч. NaCl при 130—135°; по окончании р-ции выливанием на воду, выделяют фиолето-

вый кубовый краситель, содержащий ~ 4 CH_3-групп. М. М.

4929 П. Размол кубовых красителей с кислотами (Acid milling of vat dyestuffs) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 710229, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, 636 (англ.)]

Для получения из водонерастворимых красителей (НК) (напр., антрахинонакридонов и антронов) препаратов, обладающих желаемыми размерами частиц, распределением этих размеров, а также определенными свойствами поверхности частиц, смешивают НК, в условиях, исключающих хим. р-ции, с небольшим кол-вом к-ты (H_2SO_4, $CH_2ClCOOH$, H_3PO_4 или жидкой органич. к-той, напр. CH_3SO_3H, с конц-ией 68—100%), размешивают до получения однородной массы и выливают в воду. На 1 ч. НК берут 0,5—5 ч. кислоты. Н. С.

4930 П. Фталоцианиновые красители. Хаддок, Слингер, Вуд (Dyestuffs. Haddock N. H., Slinger F. H., Wood C.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 686391, 21.01.53 [Brit. Cotton Ind. Res. Assoc. Summary Curr. Liter., 1953, **33**, № 22, 743 (англ.)]

Фталоцианиновые красители, окрашивающие целлюлозные материалы в очень прочные зеленые оттенки, получают нагреванием фталоцианина, содержащего 3,4-(или 3,5)-арилокси- или арилмеркаптогруппы и не меньше 2 галоидметильных групп с тиомочевиной или моно-, ди-, три- или тетраалкилтиомочевиной. М. М.

4931 П. Получение фталоцианинов щелочных металлов (Manufacture of alkali metal phthalocyanines) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 712455, 21.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 464 (англ.)]

Фталоцианины щел. металлов получают при обработке р-ра фталонитрила в спирте (с т. кип. >130°) суспензией гидрида щел. металла в инертном органич. р-рителе (углеводороде). Так, гидрид натрия, суспендированный в ксилоле, добавляют небольшими порциями к фталонитрилу в смеси с амиловым спиртом и ксилолом при 95° и затем нагревают с обратным холодильником в течение 3 часов. Е. Р.

4932 П. Способ получения промежуточного продукта синтеза фталоцианинов (Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes der Phthalocyaninsynthese) [Farbenfabriken Bayer]. Швейц. пат. 291803, 1.10.53 [Chimia, 1953, **7**, № 12, 296 (нем.)]

Промежуточные продукты общей формулы R—C(=NH)—N=C(OR′)(R—арил или гетероциклич. остаток), применяемые для синтеза фталоцианинов, получают обработкой ароматич. и гетероциклич. *о*-динитрила щел. алкоголятом. М. М.

4933 П. Тетрациан- и тетракарбоксифталоцианины. Бак (Tetracyano and tetracarboxy phthalocyanines. Buc Saul R.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2647908, 4.08.53

Предложены Cu-фталоцианины, молекулы которых построены из бензольных и нафталиновых ядер, содержащих CN- или COOH-группу; кроме того, от 1 до 3 ядер имеют в качестве заместителя моноциклич. арил. М. М.

4934 П. Способ получения медьсодержащего полииминоизоиндолёнинового соединения (Verfahren zur Herstellung einer kupferhaltigen Polyiminoisoindoleninverbindung) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 297833, 16.06.54 [Chimia, 1954, **8**, № 12, 292 (нем.)]

Медьсодержащий полиимииноизоиндоленин получают путем взаимодействия Cu-фталоцианина с Br_2 в присутствии метанола и обработки полученного продукта NH_3 при нагревании. Л. П.

См. также: 3929, 3931

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4935. Химия целлюлозы и текстильная промышленность. Клиббенс (Cellulose chemistry and the textile industry. Clibbens D. A.), J. Text. Inst., 1954, 45, № 5, p173—p193 (англ.)

Обзор работ Института Шерли в области химии целлюлозы. Библ. 57 назв. Л. Б.

4936. Влияние обработки хлопкового волокна смачивателями на вязкость медноаммиачных растворов хлопковой целлюлозы. Зосим З. Л., Текстильная пром-сть, 1955, № 3, 34—36

Обработка 0,5%-ным р-ром смачивателя хлопкового волокна перед приготовлением его медноаммиачного р-ра способствует вытеснению воздуха из волокон и вызывает повышение вязкости получаемых р-ров. По эффекту повышения вязкости исследованные смачиватели располагаются в ряд: ОП-7>игепон>некаль>>контакт. Но обработка хлопка смачивателями не приводит к полному удалению воздуха. Вязкость р-ров хлопка, обработанного смачивателями, ниже аналогичных показателей для образцов, подвергнутых растворению после удаления из волокон воздуха путем откачки. Если в опытах с разрежением порядка 10^{-2} *мм* рт. ст. прирост вязкости принять за 100%, то обработка смачивателями обеспечивает прирост вязкости не более чем на 65—90%. Е. Т.

4937. Отчет в Исследовательской ассоциации шерстяной промышленности руководителя научной работы доктора Касси за 1951—52 гг. (Report for 1951—52 of the director of research, Dr. A. B. D. Cassie), Text. J. Australia, 1953, 28, № 1, 116—122 (англ.)

4938. Применение радиохимической техники при изучении взаимодействия волокон волоса с водными растворами. Стам, Уайт (The application of radiochemical techniques to the study of the interaction of hair fibers with aqueous solutions. Stam Paul B., White Howard J. Jr), Text. Res. J., 1954, **24**, № 9, 785—791 (англ.)

Исследован процесс взаимодействия волоса с водн. р-рами с использованием метода меченых атомов. Применялись изотопы Br^{82}, S^{35} и Na^{22}, из которых приготовлены р-ры NaBr, NaBr + HBr, NaCl, а также синтезирован кислотный краситель антрахиноновый синий (Colour Index N 1088) с S^{35} в сульфогруппе. Волокна в форме свободной спирали диам. ~15 *мм* прикреплялись альбуминовым препаратом к дискам из нержавеющей стали или тантала и затем обрабатывались р-рами. Промывка производилась теми же р-рами, не содержащими меченых атомов; конц-ия сорбированных в-в определялась по излучению (счетными трубками и «нуклеометрами»). Найдено, что волосом сорбируются из р-ра заметные кол-ва NaBr и что существует линейная зависимость между равновесным сорбированным кол-вом и молярностью исходного р-ра. В кислотных и щел. р-рах, благодаря амфотерным свойствам кератина, наблюдается добавочная сорбция. В предварительном опыте исследован ход сорбции из красильной ванны, содержащей синтезированный краситель, NaBr и HBr. Установлено, что волосом было выбрано из р-ра (в *мМ/г*): в течение 2 час. красителя 0,19; Br^- 0,51; в течение 20 час. красителя 0,59, Br^- 0,10 и Na^+ 0,24. Л. Б.

4939. Ручная отбелка хлопчатобумажной пряжи. Мао Шэн-хуан (手工漂紗工作介紹. 茅聲煌.), 染化, Жаньхуа, 1954, № 7, 20—21 (кит.)

В связи с применением в Китае на мелких кустарных произ-вах в ряде случаев несовершенных методов ручной отбелки хлопчатобумажной пряжи рекомендуется соответствующий усовершенствованный способ, значительно более эффективный в части достигаемого повы-

шения качества, снижения стоимости обработки, улучшения условий труда. К. Ч.

4940. Новые замасливатели для шерсти, не создающие затруднений в крашении. Марсден (The new wool oils no longer the enemy of the dyer. Marsden K. E.), Text. Mercury and Argus, 1954, **130**, № 3400, 1002—1005 (англ.)

Новые препараты для замасливания смесей шерсти, напр. «пулвилоль WNA», вымываются с ткани легче, чем олеин. В отличие от последнего препараты этого типа сохраняют жидкое состояние в холодной воде, легко эмульгируются и удаляются с ткани непосредственно водой при т-ре ~38°, без добавки эмульгаторов и моющих в-в и при введении лишь р-ра соды малой конц-ии в случае содержания в препарате жирных к-т. Но при наличии на ткани дополнительно неомыляемых в-в в моющий р-р добавляют небольшое кол-во спец. препарата: лиссапола N, типоля, компрокса и др. Остаток жировых в-в в образце после промывки составляет не более 0,1—0,2%. Достигаемая возможность промывки тканей без применения соды или при значительном уменьшении ее расхода обеспечивает лучшую сохранность шерсти и предупреждает образование ряда пороков в процессах валки, промывки и крашения. Е. Т.

4941. О подборе рецептуры крашения (ч. I). Цзи Эр (漫談配色(上). 及耳.), 染化, Жаньхуа, 1954, № 8, 8—11 (кит.)

Обзор. Ч. М.-в.

4942. Развитие красильного производства в Шанхае. Ян Вэнь-сянь (上海染料工業的發展. 羊文賢). 染化, Жаньхуа, 1953, № 9 (87) 10—11 (кит.)

История и перспективы развития красильного произ-ва в Шанхае. Ч. М.-в.

4943. Выравнивание окраски неровноокрашенных материалов (Leveling unevenly dyed material.—), Amer. Dyestuff. Reporter, 1954, **43**, № 25, 839—875 (англ.)

Исследовалось выравнивающее действие вспомогательных препаратов при воздействии на неровноокрашенные красителями различных групп изделия из шерсти, хлопка, найлона, динеля, акрилана, дакрона и орлона. Дана классификация препаратов с делением на 16 групп по признаку хим. строения (в том числе сульфоэфиры, алкилированные нафталинсульфокислоты, амиды жирных сульфокислот, продукты распада белков, отходы произ-ва целлюлозы, содержащие лигнинсульфокислоты, неионогенные продукты, сульфированные масла, катионактивные в-ва и др.). Лучшая миграция красителя с окрашенного на неокрашенный образец шерсти, найлона и сходного с ними по способу крашения акрилана обеспечивается отдельными представителями неионогенных и катионактивных в-в при определенном значении pH. При крашении целлюлозных волокон кубовыми красителями наиболее эффективными оказались неионогенный неовидин А, катионактивные в-ва типа перегалей О и ОК и альбатекс РОК. Даны объяснение выравнивающего действия препаратов, а также систематизированные данные, на основе которых возможно исправление ряда дефектов окраски без проведения предварительного обесцвечивания волокон, связанного со значительными затратами, повреждением волокон и др. Е. Т.

4944. Развитие текстильной техники в области искусственных волокон и отделки. Вебер (Betrachtungen zur Entwicklung der Textiltechnik-Hoffnungen und Enttäuschungen auf dem Gebiete der Kunstfasern und der Textilveredlung. Weber F.), Melliand Textilber., 1953, **34**, № 11, 1079—1080; № 12, 1161—1165 (нем.)

Обзор. Библ. 25 назв. З. П.

4945. Сродство полиамидных волокон к красителям. Ситек (Afinita polyamidových vláken. Sitek Arnošt), Textil, 1954, **9**, № 11, 343—344 (чеш.)

Основными факторами процесса взаимодействия полиамидных волокон с красителями являются: степень взаимно проявляемого сродства, характер и скорость (кинетика) р-ции. Степень проявляемого сродства зависит от числа активных групп у волокна и красителя, от строения красителя и значения pH. Присоединение красителя может осуществляться как за счет водородных связей (дисперсные и отчасти слабокислые красители), так и при помощи ван-дер-ваальсовых сил (у всех красителей, кроме очень кислых). Теория образования твердого р-ра красителя в волокне не подтвердилась. Скорость взаимодействия с волокном не одинакова для различных красителей, что затрудняет крашение смесями красителей и окрашивание смешанных изделий (напр., из полиамидных волокон с шерстью или с шелком). Механизм связывания зависит также от pH р-ра и от длительности крашения. З. Б.

4946. Крашение полиэфирного волокна — терилена. Барлоу, Ферн (Das Färben von Terylene-Polyester-Faser. Barlow A., Fern A. S.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 429—447 (нем.)

На крашение полиэфирных волокон оказывают влияние условия предварительной обработки и термофиксации; выбор группы красителей (для ацетатного волокна или нерастворимые азо-) и метода крашения; применение спец. в-в (дифенила, *о*-фенилфенола), способствующих окрашиванию, в частности за счет повышения набухания волокон и др. Показатели скорости диффузии красителей для ацетатного волокна в волокна териленовое, найлоновое и ацетатное находятся в соотношении 1 : 400 : 700. С повышением т-ры выбираемость дисперсионных красителей волокном улучшается, что делает целесообразным применение крашения при повышенном давлении (т-ра 120°). Приведена рецептура крашения тканей из смесей терилена с вискозным, ацетатным волокном и с шерстью, а также режимы крашения в производственных условиях и данные о светопрочности окрасок этого волокна различными красителями. З. Р.

4947. Повышение прочности окраски к стирке изделий из смесей ацетатного и вискозного волокон. Салвин, Кончьятори, Уокер, Уорд, Фортесс (Improved wash fastness of acetate-rayon blends. Salvin V. S., Conciatori A. B., Walker R. A., Ward G. C., Fortess F.)., Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 23, P764—P770 (англ.)

Опыты машинной стирки в стандартных условиях при 50—55° образцов изделий из ацетатного волокна и его смесей с вискозным волокном и найлоном показали, что эти изделия не получают заметных изменений внешнего вида и линейных размеров в течение 20—25 стирок. Повышение прочности окраски к стирке изделий, окрашенных красителями для ацетатного волокна, а также их смесями с прямыми красителями, образующими комплексы с солями меди, достигается путем обработки мочевиноформальдегидными смолами и солями меди. В процессе упрочнения, эффективность которого определяется составом и конц-ией смолы, катализатора и соединения меди, происходит взаимодействие амино- и алифатич. оксигрупп красителей для ацетатного волокна с метилольными группами смол, а также ионов меди с комплексообразующими группами прямых красителей. А. П.

4948. Красильные свойства прямых красителей. Крашение на джиггере. Доминго-Ферре (Propiedades tintòreas de los colorantes directos. Aplicación a la tintura en jigger. Domingo Ferré D. Manuel), Ingenieria, 1954, **21**, № 108, 221—226 (исп.)

При использовании прямых красителей следует учитывать их выравнивающую способность. Крашение на роликовой красильной машине создает ряд преимуществ сравнительно с крашением в барке (уменьшение длины ванны, сокращение расхода пара и потерь красителя). К. Г.

4949. **Получение сурьмяной и калиевой соли щавелевой кислоты и ее применение. Бао Гуан-ди** (草酸銻鉀之製造及應用. 包光迪), 染化, Жаньхуа, 1954, № 4 (94), 3—6 (кит.)

Описан способ получения двойной щавелевокислой соли антимонила и калия — $K_3Sb(C_2O_4)_3$ находящей успешное применение взамен рвотного камня при крашении хлопка основными (сурьмянотаннинными) красителями. Ч. М.-в.

4950. **Применение сурьмяной и калиевой соли щавелевой кислоты. Цин Чжэн** (草酸銻鉀替代吐酒石的應用. 青爭), 染化, Жаньхуа, 1954, № 4 (94) (кит.)

При крашении хлопка основными (сурьмянотаннинными) красителями обычно применяемый рвотный камень может быть заменен эквивалентным кол-вом двойной щавелевокислой соли антимонила и калия. Ч. М-в.

4951. **Закономерности в процессе крашения шерсти. Вюрц** (Zusammenhänge beim Färben von Wolle. Würz Albrecht), Melliand Textilber., 1955, 36, № 3, 269—276 (нем.)

Обзор в области теории крашения шерсти и полиамидных волокон. О. С.

4952. **Метахромовые красители для полушерстяных тканей. Лукось** (Barwniki metachromowe do połwełny. Łukos Jan), Przem. włokienniczy, 1954, 8, № 6, 187—190 (польск.)

В Польском Институте волокна разработаны методы крашения тканей из смесей шерсти с целлюлозными волокнами так называемыми метахромовыми красителями для полушерстяных тканей. Эти красители представляют собой специально подобранные смеси метахромовых и прямых красителей. Крашение проводится по одlivанному способу, обеспечивая при строгом соблюдении режима равномерное и однотонное окрашивание волокон животного и растительного происхождения и искусств. волокна. Приведены показатели прочности окраски шерсти, хлопка и ацетатного волокна к воздействию воды, стирки, валки, пота и света для 19 метахромовых красителей (для полушерстяных тканей) польского произ-ва. Р.

4953. **Крашение чесаной ленты индантреновыми красителями. Витцель** (Fäbren von Kardenband unter besonderer Berücksichtigung des Färbens mit Indanthrenfarbstoffen. Witzel Karl), Z. ges. Textilind., 1954, 56, № 19, 1178—1180 (нем.)

Крашение хлопка и штапельного волокна в виде чесаной ленты дает более спокойную и равномерную окраску, чем в виде пряжи на навоях и крестовых шпулях, так как неровнота окраски сглаживается при многократных вытяжках. Описаны примерные способы крашения чесаной ленты, в частности, наиболее пригодными для этой цели кубовыми красителями и дан перечень рекомендуемых к использованию красителей. Крашение проводится на обычных универсальных аппаратах из нержавеющей стали, укомплектованных дополнительно установкой для отсоса или отжима, аппаратом для заключительных обработок и спец. сушилкой. О. С.

4954. **Непрерывный метод крашения кубозолями. Кунце** (Kontinuierliches Anthrasolfärben. Kunze Helmut), Textil-und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 10, 607—610 (нем.)

Для крашения кубозолями в светлые тона по непрерывному методу применен агрегат из плюсовки, компенсатора, второй плюсовки со щелевым V-образным ящиком (15 *л*) для проявления, воздушного зрельника ($l = 7{,}5$ *м*) и промывного аппарата для нейтр-ции, промывки, обработки мылом и промывки. Для плюсования подбираются кубозоли одинаковой субстантивности. Снижение субстантивности и предохранение от преждевременного окисления достигаются добавкой соды (1 *г/л*) или NaOH, хорошее смачивание — добавкой «концентрата W 50» и повышением т-ры до 70—80°. Непрерывно подается (через перфорированную трубу по ширине полотна на выходе из плюсовки) подкрепляющий р-р с повышенной (против рабочей) конц-ией, содержащий кубозоль и нитрит. Ящик второй плюсовки с р-ром H_2SO_4 (16—18 *мл/л*) гуммирован, т-ра раствора 60—70°; для непрерывного питания предусмотрен бак с подкрепляющим р-ром емк. ~1000 *л*. Нейтр-ция производится р-ром Na_2CO_3 8 *г/л* при 40°. После промывки теплой водой (50°) следует обработка в кипящем р-ре 2 *г/л* «вофапона АН» или другого аналогичного препарата, промывка теплой и холодной водой. Скорость выпуска ткани 30 *м/мин*. Агрегат обслуживается тремя рабочими. Приведены образцы крашения и дан технико-экономич. анализ по сравнению с крашением на роликовых красильных машинах. За одну смену (12 000 *м*) экономия на хим. материалах при крашении по непрерывному методу составляет ~200 марок; на электроэнергии — более 400 *квт* и на рабочей силе 72 часа; улучшается однородность крашения. Л. Б.

4955. **Крашение кубовыми красителями. Динь Сюнь-сян** (還原染料的捲染與軋染. 丁訓祥), 染化, Жаньхуа, 1954, № 7, 9—14, 15 (кит.)

Описаны различные способы крашения кубовыми красителями (из восстановленного куба, суспензионный и др.), применяемые красители и оборудование. Приведены схемы процессов, дана рецептура для различных красителей с включением вспомогательных в-в (напр., дисперсола VL) и окислителей. К. Ч.

4956. **Дополнительное сообщение об экономии гидросульфита при крашении индантреновыми красителями.**—(捲染士林節約保險粉補充報告), 染化, Жаньхуа, 1954, № 7, 8 (кит.)

Краткое изложение сообщений представителей отдельных ф-к на совещании секции крашения и печатания Шанхайского отделения китайского общества инженеров-текстильщиков. К. Ч.

4957. **Опыты крашения красителями сернистым синим и кубовым синим по непрерывному способу.**—(硫化藍及士林藍軋染試驗報告), 染化, Жаньхуа, 1954, № 9, 13—18 (кит.)

В результате опытов крашения по непрерывному способу на ф-ках Тяньцзиня установлено, что этот способ обеспечивает хорошее качество тканей (брак не выше 2%). Приведены рецепты крашения, данные проведенных анализов и результаты проверки качества готовой продукции. В числе нерешенных пока вопросов предстоит изыскать лучшие способы анализа состава красильного р-ра, определить наиболее выгодный температурный режим крашения, изыскать способы предотвращения увеличения конц-ии шелочи. К. Ч.

4958. **Сернистый серый и сернистый черный красители. Цао Се-тин** (硫化灰與硫化藏青. 曹燮廷), 染化, Жаньхуа, 1953, № 9, 15—16 (кит.)

Приведена технология крашения тканей красителями сернистым серым и сернистым черным и дана схема хим. изменений красителя в этом процессе. Для избежания дефектов при крашении мерсеризованной ткани на Шанхайских ф-ках сначала проводят крашение, а в мерсеризацию направляют уже окрашенную ткань. К. Ч.

4959. **Вытравки для тканей из полиамидных волокон. Крамер** (Der Ätzdruck auf Polyamidgeweben. Kramer Bernhard), Melliand Textilber., 1955, 36, № 1, 72—74 (нем.)

Для получения вытравок на тканях из полиамидных волокон, окрашенных кислотными красителями, в состав печатной краски вводят декролин, диэтиленгликоль, фенол и загустку. Для получения чисто белого тона рекомендуется добавка двуокиси титана или каолина, а также органич. к-т (в частности, лимонной). Длительность обработки в зрельнике для светлых расцветок 5—7 мин. Приведены также данные и рецептура белевых и цветных вытравок по окраскам кислотными, прямыми и кубовыми красителями. А. П.

4960. Устойчивая отделка тканей. Прадон (L'apprét permanent sur étoffes. Pradon M. A.), Teintex, 1954, 19, № 9, 649, 650, 653, 655—656, 659, 661—662, 665 (франц.)

Обзор методов аппретирования тканей синтетич. смолами для придания несминаемости, малоусадочности, водоупорности, огнестойкости и др. А. Л.

4961. Отделка эластичных лент. Хюнлих (Appretur gummi-elastischer Bänder. Hünlich R.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, № 4, 216—217 (нем.)

Описаны машины для крашения и отделки — блестящей и матовой тесьмы с резиновыми нитями, шнура, рюша и т. д. О. С.

4962. Придание воздухопроводности тканям, пропитанным синтетическими смолами. Даньер (La di-aeration des tissus enduits et plastiques. Danière Marcel), Ind. text., 1954, № 807, 121—122 (франц.)

Придание текстильным изделиям, подвергнутым различным пропиткам, воздухопроводности за счет искусств. образования в них микропор, трудно осуществимо механич. путем. Значительно более эффективен способ пропускания через материал электрич. тока ВЧ. Дана схема сконструированного для этой цели аппарата с автоматич. регулированием в зависимости от толщины ткани и желаемого диаметра пор. О. С.

4963. Борьба с перерасходом каустической соды на печатных фабриках. Гу Юнь-чэн (全力消滅印染厰燒碱的浪費. 顧允成), 染化, Жаньхуа, 1954, № 8 18—21 (кит.)

Для устранения перерасхода NaOH требуется собрать и проанализировать данные о фактическом потреблении по отдельным процессам и видам продукции с учетом типов оборудования и его состояния. Причины перерасхода NaOH кроются часто в недостаточном внимании к этому вопросу, в недоиспользовании более экономных способов ее применения, а также в применении неточных колич. расчетов. На основе данных анализа должны быть намечены для каждого конкретного случая соответствующие мероприятия. К. Ч.

4964. Оборудование лабораторий на красильных фабриках. Юэ Чжао (印染厰化驗室的設備. 樂昭), 染化, Жаньхуа, 1953, № 9, 25—29 (кит.)

Подбор для фабричных лабораторий оборудования должен проводиться с учетом масштабов произ-ва и выпускаемого ассортимента. Приложены типовые списки потребного оборудования, посуды и реактивов. Ч. М.-в.

4965. Определение концентрации гидросульфита методом потенциометрического титрования. Хуан Юань-хун (用電位滴定法測定保險粉濃度的建議. 黃元鴻), 染化, Жаньхуа, 1954, № 96, 8—9 (кит.)

Приведены результаты работ по этому вопросу Казанской (См. РЖХим, 1955, 2886) и других исследователей (J. Soc. Dyers and Colourists, 1952, № 8, 289). Автор считает описываемый метод наиболее пригодным для использования на китайских ф-ках. См. РЖХим, 1955, 47308. К. Ч.

4966. Применение красной кровяной соли взамен желтой кровяной соли и их анализ. Сюй Му-цин (赤血鹽替代黃血鹽之使用及其分析. 徐穆卿), 染化, Жаньхуа, 1954, № 96, 15—16 (кит.)

Описаны физ. и хим. свойства желтой и красной кровяной соли, способы их получения, данные о применении в процессе крашения и соответствующая рецептура, методы качеств. и колич. определения. К. Ч.

4967. Экспресс-метод анализа нафтолов типа AS. —(關于納夫妥 AS 快速分析法的討論), 染化, Жаньхуа, 1954, № 9, 36—37 (кит.)

Описан метод быстрого анализа азотолов, обеспечивающий результаты с точностью до 95%. К. Ч.

4968. Выяснение причин производственных пороков текстильных изделий с помощью микроскопа. Рапп (Die Aufklärung von Textilfehlern aus der Praxis mit dem Mikroskop. Rapp Alfred), Textil-Praxis, 1954, 9, № 1, 46—53 (нем.)

Приведены примеры микроскопич. исследования причин появления пороков (брака) готовых шерстяных, полушерстяных, хлопчатобумажных и вискозных материалов с приложением 30 микрофотографий. Л. Б.

4969. Отделение шерсти от волокна «меринова» путем растворения в реактиве Рампони. Рампони (Separazione della lana dalla merinova per soluzione della lana nel reattivo di Ramponi. Ramponi Gianpiero), Tinctoria, 1954, 51, № 9, 331—332 (итал.)

Растворяют 60 *г* KOH в 500 *мл* дистилл. воды, добавляют 4 *г* $(CH_3CO_2)_2Pb$ и 45 *г* $(CH_3CO_2)_3Al$, нагревают до 50—60°, добавляют, перемешивая, 30 *г* Игепона-Т, доводят объем до 2 *л*. Этот р-р гидролизует шерсть, не влияя на волокно «меринова», и потому применяется для их разделения. 5 *г* смеси кипятят 5 мин. в 200 *мл* реактива, выливают массу на медную сетку и заливают на 5 мин. смесью из 50 *мл* HCHO — 40% с 150 *мл* дистилл. воды, затем снова выливают на фильтр из медной сетки и отмывают холодной водой все черные частицы гидролизованной шерсти. Остаток на фильтре высушивают 1 час при 40—50°, затем при 105° до постоянного веса, значение которого умножают на 1,05, чтобы компенсировать потери. Точность метода составляет ±0,2%. З. Б.

4970. Светопрочность и фототропия. Цукригель (Lichtechtheit und Phototropie. Zukriegel H.), Melliand Textilber., 1954, 35, № 10, 1074—1075 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Исследования светопрочности окрасок с помощью «гелиотеста» (Melliand Textilber., 1952, 33, 44—46) показали, что при повышенной освещенности наблюдаются обратимые фотохим. изменения кристаллич. решетки красителей на волокне (фототропия), которые в дальнейшем могут привести к необратимым изменениям (выцветание). Фототропия функционально связана со светопрочностью красителей. Обсуждена аналогия явлений фототропии, люминесценции, поглощения квантов и соударений второго порядка. Л. Б.

4971. Физика в красильной, набивной и отделочной отраслях текстильной промышленности. Иелленд (Physics in the dyeing, printing, and finishing industries. Yelland N. W.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 8, 333—346 (англ.)

Обзор применения физ. методов и техники физ. исследований (измерение цвета, блеска, термич. и электрич. свойств, влагосодержания, оптические измерения, исследования гравировки, микроскопия и т. п.) в крашении, печатании и отделке. Библ. 18 назв. Л. Б.

4972. Метриколор — новый универсальный прибор для цветовых измерений. Пирингер (Metricolor. Ein neues Universalgerät zur Farbenbestimmung. Piringer F.), Prakt. Chem., 1954, 5, № 11, 257—258 (нем.)

Описан визуальный прибор для измерения цвета жидкостей и окрашенных поверхностей, не требующий

вырезывания образцов (устанавливается на измеряемую поверхность). Снабжен 71 светофильтром и двумя серыми клиньями. Результаты измерений выражаются тремя числами (№ фильтра, кол-во белого и кол-во черного). Л. Б.

4973 П. Обесклеивание волокнистых растительных материалов. Бенедек (Degumming of fibrous plant material. Benedek O.), Англ. пат. 706699, 7.04.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 6, 254 (англ.)]

Волокнистые растительные материалы, напр. рами или отходы рами, до обработки водн. р-ром или эмульсией поверхностноактивного в-ва, содержащих сульфированное жировое масло или жир и водорастворимый фосфат, обрабатывают при нагревании в нейтр. (по фенолфталеину) разб. водн. р-ре соли щел. или щел.-зем. металла. Пример: 0,5 *кг* рами кипятят 2,5 часа в 5%-ном р-ре $MgSO_4$ или $NaHCO_3$. Е. Э.

4974 П. Обработка растительных волокнистых материалов, используемых для производства хирургической ваты. Бенедек (Treatment of fibrous plant material for the manufacture of surgical wadding. Benedek O.), Англ. пат. 706701, 7.04.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 6, 254 (англ.)]

Волокнистые растительные материалы, напр. отходы льна, до сих пор не применявшиеся для получения хирургич. ваты вследствие наличия нецеллюлозных цементирующих в-в, обрабатываются при обычной т-ре водн. р-ром соли металла, имеющей нейтр. р-цию по фенолфталеину, напр. 5%-ным р-ром $MgSO_4$ или $NaHCO_3$ в течение 72—120 час. Остающиеся нецеллюлозные в-ва удаляются путем дальнейшей 2—3-часовой обработки в кипящем 6—8%-ном р-ре NaOH. Полученный продукт может быть переработан в вату по обычно принятому для хлопка способу. Е. Э.

4975 П. Обработка шелка путем электролиза. Намба, Нинсоку (Electrolytic treatment of silk. Namba Shogo, Ninsoku Yoshimi). Япон. пат. 137, 14.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1, 384 (англ.)]

Шелк подвергают периодич. электролизу по 5 сек. с 15-секундными промежутками в течение 3 час. и затем с 25-секундными промежутками в течение 6 час. в р-ре, содержащем 6% текстильного мыла и 7,2% $Na_2Si_4O_9$. М. К.

4976 П. Очистка и беление шелка или изделий из шелка. Аидзава (Refining and bleaching of silk or silk products. Aizawa Kaoru), Япон. пат. 5609, 30.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9704 (англ.)]

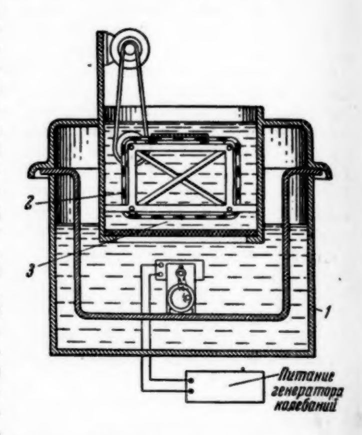
Шелк-сырец погружают в подогретую воду, содержащую 0,5—1,0% мочевины, для растворения серицина; затем обрабатывают в течение 1 часа в подогретой воде, содержащей 0,5—5,0% Na_2SO_3; промывают водой и высушивают. М. К.

4977 П. Реактив для фиксации серицина. Такахаси (Sericin fixing agent. Takahashi Masataro). Япон. пат. 108, 14.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1, 382 (англ.)]

Раствор, содержащий (в ч.): формалина 35, метилового спирта 10, 2%-ной $HgCl_2$ 20, HCl (30° по Bé) 10 и насыщ. р-ра NaCl 10, разводят 10—12-кратным объемом воды. Шелк погружают в этот р-р на 3—5 час. при 20—25° и высушивают. М. К.

4978 П. Способ применения концентрированной волновой энергии верхней звуковой и ультразвуковой области в промывке текстильных материалов и соответствующая аппаратура. Гольдуассер (Method and apparatus utilizing compressional wave energy in the upper sonic and Supersonic range for washing textiles. Goldwasser Seymore) [Lever Brothers Co.]. Пат. США 2650872, 1.09.53

Патентуются способ и аппарат (см. рисунок) для промывки загрязненных текстильных материалов в не интенсивном поле звуковых (верхняя граница) и ультразвуковых волн, характеризующиеся тем, что все участки перемещающегося через аппарат *1* материала *2* в развернутом виде располагаются в моющей жидкости в плоской колебательной зоне *3*, а конц. волновая энергия распространяется в жидкости вдоль частиц загрязнения, образуя стоячие волны. Стоячие узлы и пучности конц. волновой энергии эффективно удаляют частицы загрязнения с участков материала, расположенных на расстояниях, соответствующих длине полуволны. Колебательная зона в аппарате имеет возвратно-поступательное перемещение вдоль линии распространения волновой энергии для последовательного смещения положения этих участков. Л. Б.



4979 П. Способ синтеза и применения оптических осветляющих и отбеливающих веществ для растительных и животных волокон. Зейдель, Эсбах (Optische Aufhellungs- und Bleichmittel für pflanzliche und tierische Fasern. Seidel Felix, Essbach Günther). Пат. ГДР 5958, 2.12.53

Патентуется способ синтеза и применения в качестве осветляющих и отбеливающих средств для растительных и животных волокон нафтимидазолей общей ф-лы (I) (R — радикал фенила или стирила, X — сульфогруппы), характеризующихся синей или сине-фиолетовой флуоресценцией и сродством к бумаге и текстильным волокнам. Эти в-ва могут быть использованы как добавки к моющим или белящим р-рам, аппретирующим составам, печатной краске при вытравке. Примеры: 1. 72 ч. 2-стирил-(нафто-2′,1′ : 4,5-имидазола), полученного конденсацией 1,2-нафтилендиамина с коричной к-той, сульфируются 30 ч. 12%-ного олеума при 70—80°. После нейтр-ции щелочью осаждают разб. HCl мононатриевую соль 2-стирил-(нафто-2′,1′ : 4,5-имидазол)-дисульфокислоты (выход — 87 ч.). Продукт очищают перекристаллизацией из воды; получают тонкие желтые иглы, растворяющиеся в воде с небесно-голубой флуоресценцией. Ткань из вискозного шелка обрабатывают 30 мин. при 30—40° в р-ре, содержащем 0,1 *г/л* продукта. Аналогично проводится обработка полубелых и аппретированных хлопчатобумажных тканей. 2. 1-(*n*-нитроанилино)-2-стирил-[нафто-2′,1′, :4,5-имидазолсульфокислоту (5′)], полученную конденсацией 1-нитробензол-азо-2-аминонафталин-сульфокислоты-(5) с коричным альдегидом, переводят восстановлением порошком Fe в разб. HCl в 2-стирил-[нафто-2′,1′ : 4,5-имидазолсульфокислоту-(5′)] с выделением радикала нитроанилина и затем нейтр-цией получают натриевую соль, используемую по предыдущему. Л. Б.

4980 П. Замасливающие в-ва для пряжи. Симор, Фортесс, Дьюк (Yarn Lubricant. Seymour

George W., Fortess Fred, Duke Marshall) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 507865, 30.11.54

Предлагается состав для замасливания и кондиционирования текстильных волокон, состоящий из смеси (в вес. ч.): 55 минер. масла; 5—12,5 касторового масла; 1,5—5 алкилоламина, напр. триэтаноламина; 5—10 жирной к-ты с длинной цепью, напр., олеиновой; 5 алкилфенола, напр., диамилфенола и связующего, состоящего из олеилового спирта и дигликольлаурата. Указанная смесь содержит 0,01—0,1 вес. ч. очищ. от соли безводн. продукта р-ции олеума со смесью жирной к-ты с длинной цепью, напр., олеиновой к-той, растительного масла, напр., масла земляного ореха и минер. масла, нейтрализованной щелочью, напр. NaOH, и алкилоламином, напр., триэтаноламином, возможно, с добавлением диамилфенола. О. С.

4981 П. **Процесс хлорирования шерсти. Кунс, Дреби** (Wool chlorination process. Koons Lloyd O., Dreby Edwin C. 3-rd). [Scholler Brothers, Inc.]. Пат. США 2702737, 22.02.55

Патентуется способ хлорирования шерсти, предусматривающий ее пропитывание р-ром к-ты такой конц-ии, при которой 1 *г* воздушно-сухого волокна удерживает 0,3—2 *мг-экв* к-ты, и обработку в течение 2 сек. — 10 мин. водн. р-ром хлорирующего реагента при pH р-ра 7,2 — 11,5 и т-ре 0 — 38°. При этом к-та удерживается волокном в течение хлорирования. Е. Т.

4982 П. **Способ крашения волокон, содержащих азот** (Procédé de teinture de fibres contenant de l'azote, compositions utilisées dans ce procédé et matières teintes conformes à celles obtenues) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1052856, 28. 01. 54 [Teintex, 1954, **19**, № 10, 797 (франц.)]

Патентуется однованный способ крашения азотсодержащих волокон протравными красителями для шерсти в присутствии протравы, отличающийся тем, что в ванну вводят по крайней мере один растворимый в воде продукт р-ции 4 молей α, β-алкилена, напр. окиси этилена, окиси пропилена или глицида, с 1 молем органич. соединения, содержащего по крайней мере одну основную аминогенную группу, первичную, вторичную или третичную, или OH и не более двух аминогенных групп, связанных с одним и тем же атомом C, или соль, сернокислый эфир или его соли, или четвертичное аммониевое соединение, образующееся при этой р-ции (напр., додециламин, олеиламин, производное триэтилентетрамина, гидрированный абиетиламин или ароматич. амины, содержащие алифатич. боковые цепи). Ванна может содержать, кроме того, соли Mg или щел.-зем. металлов, не образующих осадков с находящимися в ванне веществами. О. С.

4983 П. **Способ крашения целлюлозных волокон прямыми азокрасителями, содержащими в своем комплексе медь или никель** (Process for dyeing cellulose fibres with direct-dyeing azodyestuffs containing copper or nickel in complex union) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 708144, 28.04.54 [Dyer, 1954, **112**, № 1, 41—42 (англ.)]

Способ крашения целлюлозных волокон прямыми азокрасителями, содержащими в своем комплексе медь или никель, отличающийся введением в красильную ванну алифатич. амина, содержащего не менее 2 атомов азота, каждый из которых связан с двумя атомами углерода, и не менее двух гидроксильных групп. Наиболее подходящими для эт й цели являются соединения, отвечающие ф-ле $C_nH_{2n} = [NHC(R')(R'')\text{-}CH_2OH]_2$, где R′— водород или алкильный радикал с числом атомов C не более 3, R′′ — водород или метильная группа, n = 4 или 2, напр. 1,2-ди-(β-оксиэтиламино)-этан. Амины этого ряда оказывают на процесс крашения своеобразное тормозящее действие, обусловливая быстрое выбирание некоторой части красителя и достижение соответствующего равновесия. Наиболее эффективными являются добавки амина в кол-ве 3 *г/л*, действие его может быть ослаблено добавками CH_2O. Пример. Красильная ванна содержит 3 ч. медного соединения красителя, образованного сочетанием двух молекул диазотированного амида 2-амино-1-оксибензол-4-сульфокислоты с одной молекулой 5,5′-диокси-2,2′-динафтиламин-7,7′-дисульфокислоты и содержащего в комплексе два атома меди на молекулу красителя; 30 ч. кристаллич. Na_2SO_4 и 6 ч. 1,2-ди-(β-оксиэтиламино)-этана на 6000 ч. воды. 100 ч. замоченного хлопка вносят в кипящую красильную ванну на 15 мин., после чего небольшими порциями вводят 6 объемн. ч. 30%-ного водн. р-ра CH_2O, продолжая крашение при т-ре кипения еще 45 мин. В той же ванне можно окрасить еще три партии хлопка по 100 ч., после чего для крашения последующих партий в ванну следует добавлять 1 ч. красителя на партию. В. З.

4984 П. **Способ крашения и печати волокнистых материалов с помощью специальной эмульсии. Бут** (Emulsion und Verfahren zum Färben bzw. Bedrucken von Fasermaterial. Booth Arthur) [Interchemical Corp.]. Пат. ГФР 887637, 24.08.53 [SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 1, 31 (нем.)]

Патентуется способ крашения и печати эмульсией, состоящей из двух фаз. Внутренняя водн. фаза содержит водонерастворимую пленкообразующую смолу в диспергированном состоянии. Наружная, несмешивающаяся с водой фаза содержит пигмент, диспергированный в летучем органич. р-рителе, в котором смола внутренней фазы не растворима. Способ обеспечивает повышение прочности окраски без придания ткани жесткости. В качестве пигментов применяются фталоцианины, окислы металлов, сажа, нерастворимые в воде кубовые и азокрасители. Пример: приготовляют концентрат синей краски следующего состава (в вес. ч.): терпентина 57,6; 50%-ного р-ра меламинформальдегидной смолы (в смеси из равных частей бутанола и ксилола) 9; эфирного соснового масла 3; этилцеллюлозы 0,4; фталоцианина синего с содержанием меди 6. Этот концентрат эмульгируют с 24 вес. ч. 50%-ной водн. дисперсии из сополимеризованного этилендихлорида и полисульфида натрия. Полученный концентрат перемешивают со слабой загусткой следующего состава (в вес. ч.): летучего р-рителя из минер. масла 25; 70%-ной высыхающей смолы глицеридалкидофталевой к-ты 25; при эмульгировании в 45 вес. ч. воды, содержащей 5 вес. ч. NaCl. З М.

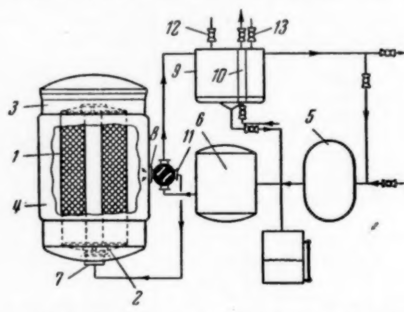
4985 П. **Способ закрепления пигментов на волокнистых материалах. Рат, Бестиан, Хейна** (Verfahren zum Befestigen von Pigmenten auf Fasergut. Rath Julius, Bestian Herbert, Heyna Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 913165, 10.06.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 11, 1090 (нем.)]

Наносят на волокнистые материалы пигмент, высокомолекулярные соединения с карбоксильными группами и полисульфоалкиленимиды, содержащие в молекуле не менее двух алкилениминогрупп; после промежуточной сушки материалы обрабатываются паром. П. Ч.

4986 П. **Сушка текстильных материалов. Тис, Тис, Тис, Тис, Тис** (Drying textile material. Thies A., Thies A. Jun, Thies P., Thies B., Thies H.). Англ. пат. 712656, 28.07.54 [Dyer, 1954, **112**, № 12, 993 (англ.)]

Патентуется аппарат с замкнутой схемой для воздушной сушки пряжи в бобинах крестовой мотки, отличающийся тем, что в первый период сушки газ (воздух) пропускается через подогреватель и высушиваемый материал под давлением выше атмосферного, создавае-

мым за счет подключения сжатого воздуха (влага из циркулирующего воздуха непрерывно извлекается). Во второй период сушки давление воздуха понижается ниже атмосферного, за счет чего снижается т-ра испарения жидкости, содержащейся в материале. Высушиваемый материал (*1*) (см. рисунок) устанавливается на держателе (*2*) в контейнере (*3*) с наружной стенкой (*4*), находящейся на некотором расстоянии от внутренней перфорированной стенки. Воздух с помощью вентилятора (*5*) нагнетается через подогреватель (*6*) и одну из двух насадок (*7*) или (*8*) в контейнер. Пройдя через материал, воздух выходит из другой насадки и поступает во влагоуловитель (*9*), устроенный по принципу конденсатора и имеющий поверхности охлаждения (*10*), после чего вновь засасывается вентилятором. С помощью клапана (*11*) меняется направление циркулирующего воздуха. Кран (*12*) может соединяться с компрессором, кран (*13*) — с вакуум-насосом. В. З.



4987 П. Способ придания извитости гидратцеллюлозному штапельному волокну и искусственному шелку. Остерман (Verfahren zum Kräuseln von Cellulosehydratzellwolle und -kunstseide. Ostermann Albert von) [Schachenmayr, Mann und Cie]. Пат. ГФР 903208, 4.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9889 (нем.)]

Пряжу обрабатывают при т-ре ~20° в течение 40—120 сек. 3,3%-ным р-ром NaOH или 6,4%-ным р-ром KOH (или их смесью). Затем промывают, подкисляют, снова промывают и сушат в течение продолжительного времени при 50—80°. В. В.

4988 П. Способ отделки и печати волокнистых материалов. Граулих, Леман, Беккер, Байер (Verfahren zum Ausrüsten, insbesondere zum Bedrucken von Faserstoffen. Graulich Wilhelm, Lehmann Wolfgang, Becker Wilhelm, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk]. Пат. ГФР 883139, 16.07.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 12, 1091 (нем.)]

Патентуется способ нанесения на ткани поликонденсатов, содержащих *трет*-аминогруппы, из водн. р-ра или в составе печатной краски. Затем дают им прореагировать с соединениями, содержащими две или более винильных групп при нагревании (если это необходимо). Можно также нанести на ткань полимеры винильных или дивинильных соединений в виде водн. эмульсий или р-ров в летучих растворителях. З. М.

4989 П. Обработка тканей, пропитанных растворами продуктов конденсации смол. Марш, Блис (Process for the treatment of fabrics with resinous condensation products. Marsh J. T., Blease R. A.) [Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd]. Англ. пат. 704143, 17.02.54 [Dyer, 1954, **111**, № 7, 501 (англ.)]

При проведении термич. обработки тканей (после нанесения на них синтетич. смол) в атмосфере, содержащей не менее 20% перегретого пара, повышается прочность ткани к истиранию сравнительно с достигаемой в одинаковых условиях обработки, но в отсутствии пара. При этом не происходит ухудшения качества пропитки и ее устойчивости к стирке. Лучшие результаты получаются при доведении содержания пара до 50% и выше. Процентное содержание пара понимается как парц. давление пара, выраженное в процентах от общего давления пара и воздуха при т-ре термич. обработки. Е. Х.

4990 П. Способ придания текстильным изделиям огнестойкости. Гутман, Хербст (Verfahren zum Flammfestmachen von brennbarem Textilgut. Gutmann Walter, Herbst Fritz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 904524, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8943 (нем.)]

Патентуется способ придания текстильным изделиям огнестойкости, состоящий в их пропитке сульфамидом и CH_2O (или продуктом, выделяющим CH_2O) в присутствии аминосульфоновой к-ты; затем после предварительной сушки проводят термич. обработку. Напр. штапельные ткани обрабатывают в течение 5 мин. при 20° р-ром, содержащим в 1 *л* воды, 150 *г* сульфамида, 20 *г* мочевины, 200 *мл* 30%-ного CH_2O и 0,5 *г* аминосульфоновой к-ты, отжимают, сушат при 70° и затем выдерживают в течение 10 мин. при 120°. З. М.

4991 П. Аппретирование текстильных изделий. Уэйкфилд (Finishing of textile fabrics. Wakefield F. W.) [W. Clark and Sons, Ltd]. Англ. пат. 698244, 14.10.53 [J. Text. Inst., 1954, **45**, № 9, A576 (англ.)]

Пропитка тканей нейтрализованным р-ром клея или желатины перед их обработкой преконденсатом синтетич. смолы (для придания несминаемости) улучшает стабильность размеров особенно льняной канвы, сорочки и другого портновского приклада. Тот же результат получается при замене клея р-рами протеинов (альбумина, казеина или протеина земляного ореха) или крахмалом. О. С.

4992 П. Способ стабилизации формы изделий из ориентированных синтетических линейных полимеров. Майлс (Verfahren zum Formfestmachen von Gebilden aus orientierten synthetischen Linearpolymeren. Miles John Blanchard). Пат. ГДР 4037, 28.01.54

Для стабилизации формы и размеров изделий, напр. тканей, из линейных синтетич. полимеров, эти изделия в приданной им и механически удерживаемой требующейся форме подвергаются обработке при нагревании органич. в-вами, вызывающими набухание, но не растворение полимера. Наиболее пригодны для такой обработки изделия из полиамидов. В качестве в-в, вызывающих стабилизацию формы изделий, предлагаются алифатич. спирты, напр. метиловый, пропиловый, бутиловый, при т-ре кипения или в парообразном состоянии. Эти в-ва вызывают более прочную фиксацию формы и размеров сравнительно с водн. обработками и при более низкой т-ре. Могут быть применены также этиллактат, диметилтартрат, этаноламин, этиленгликоль, глицерин, а также органич. амины (анилин, толуидин, дибутиламин), нитрилы и амиды. А. П.

4993 П. Придание шерсти малоусадочности (Shrink-proofing wool) [Kroy Unshrinkable Wools Ltd]. Австрал. пат. 157556, 22.07.54

Патентуется способ придания шерсти малоусадочности, отличающийся применением водн. р-ра гипохлорита, содержащего 0,035—0,09% активного хлора от веса волокна, при значении pH р-ра 2,2—3,5, т-ре 4—24° и продолжительности 30—70 сек.. Потери к-ты и хлора в р-ре, обусловленные взаимодействием их с волокном, непрерывно возмещаются путем соответствующих добавок. Е. Т.

4994 П. Обработка шерсти для снижения способности к усадке (Treatment of wool to reduce its tendency to shrink) [Precision Processes (Textiles), Ltd]. Англ. пат. 716888, 13.10.54; 716203, 29.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 594 (англ.)]

Патентуется способ снижения валкоспособности, отличающийся тем, что шерсть (или ее смеси с другими волокнами) обрабатывается водн. р-ром N-бромацетамида при pH $\not>3$ или N-бромсукцинимида при pH $\not>6$. Е. Т.

4995 П. Синтетические смолы, содержащие гидраты окисей металлов. Эймик (Hydrous oxide containing resinous compositions. Amick Chester A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2702258, 15.02.55

Патентуется способ снижения свойлачиваемости и способности к усадке изделий, содержащих шерсть, отличающийся тем, что эти изделия пропитывают водн. дисперсией водорастворимого, стойкого продукта частичной конденсации алкилированного метилолмеламина и нерастворимого в воде колл. гидрата окиси металла в конц-ии, достаточной для закрепления на волокне 2,5—15% первого и 0,025—5% (в пересчете на металл) от веса сухого волокна второго продукта, и подвергают термич. обработке. Е. Т.

4996 П. Способ придания волокнистым материалам водоупорности. Зиферт (Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen. Siefert Fritz) Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 882241, 6.07.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 12, 1091 (нем.)]

Патентуется способ придания волокнистым материалам водоупорности, отличающийся тем, что при обработке основными солями 3- или 4-валентных металлов или кислотными гелями окислов этих же металлов в состав пропиточной ванны вводят мочевину или тиомочевину в кол-вах, достаточных для обезвреживания имеющейся в наличии или образующейся в результате гидролиза солей кислоты. З. М.

4997 П. Способ придания природным и искусственным волокнам водоупорности. Хуберт, Хейзенберг (Verfahren, natürliche oder künstliche Fäden und Fasern wasserabstoßend zu machen. Hubert Emil, Heisenberg Erwin). Пат. ГДР 5174, 9.01.54

Для придания природным или искусств. волокнам водоупорности, сохраняющейся даже при повторных стирках, волокна или ткани обрабатывают гидрофобизирующими в-вами типа: $OH—CH_2—NH—CO—R_4$ или $(R_1)(R_2)(R_3)(A)NCH_2NHCOR_4$ или $(R_1)(R_2)(R_3)(A)NCH_2OR_4$, а также одновременно в-вами типа: $(R_1)(R_2)(R_3)(A)NCH_2N(COR_4)(R_5)$ $(N(COR_6)CH_2N(A)(R_3)(R_2)(R_1)$. В этих ф-лах: $N(R_1)(R_2)(R_3)$ — пиридин, A — анион одноосновной к-ты; R_4, R_5, R_6 — углеводородные радикалы. Пропитанный материал освобождают от избытка р-ра, высушивают и подвергают термич. обработке при 100—130°. Обработку возможно проводить также для мокрых невысушенных изделий. Кислотность р-ра должна быть отрегулирована добавкой к-ты или буферных в-в до заданного pH. Иногда в р-р добавляют также формалин. Обработка может производиться либо при одновременном введении одного из трех указанных выше веществ, совместно с четвертым, либо при раздельном их применении по 2-ванному способу. А. П.

4998 П. Продукты для придания материалам одновременно водоупорности и огнестойкости. Бауер, Валлерно (Produits destinés à rendre les matières simultanément hydrofuges et ignifuges. Bauer E., Vallernaud, m-me). Франц. пат. 1056692, 1.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 11, 865 (франц.)]

Для получения продуктов, придающих тканям одновременно водоупорность и огнестойкость, действуют избытком конц. р-ра мочевины при т-ре < 90°, напр. при 70—80°, на одну из обычно применяемых для придания тканям водоупорности солей (напр., формиат, ацетат, сульфат, хлорид или оксихлорид Cu, Cr или Zr). О. С.

4999 П. Способ обработки тканей (Procédé de traitement de tissus) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1030923, 18.06.53 [Teintex, 1953, **18**, № 12, 805 (франц.)]

Способ обработки тканей, подвергаемых частой стирке, предусматривающий введение в р-р в заключительной части процесса стирки или непосредственно после ее окончания препаратов, придающих волокнам мягкость, в кол-ве ~1 *г/л*. Для этой цели применяют катионактивные в-ва, напр., эфиры триэтаноламина или продукты сульфирования жиров. В случае надобности их смешивают с эмульгаторами и оптически отбеливающими в-вами. Эта обработка увеличивает устойчивость изделий к износу в процессе повторных стирок; она особенно эффективна для тканей из вискозы и других целлюлозных волокон. О. С.

5000 П. Обработка синтетических полимеров (Treatment of synthetic polymeric materials) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 712268, 21.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 469 (англ.)]

Алифатические или алициклич. первичные или вторичные амины, содержащие <11 атомов C, применяют в присутствии органич. сульфокислоты. Сродство к кислотным красителям обработанного полимера быстро уменьшается с увеличением числа атомов C сверх названного предела. О. С.

5001 П. Способ получения азотсодержащих продуктов конденсации. Плёц, Датов (Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte. Plötz Ernst, Datow Joachim) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 918984, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1171 (нем.)]

Текстильные хим. вспомогательные в-ва получают при нагревании 1,2-алкилоламинов, содержащих в молекуле одну или несколько OH-групп (напр., моноэтаноламина, метилэтаноламина, 1,2-пропаноламина, триэтаноламина), с CO_2 под давлением при т-ре выше 150° (желательно 200—250°) до образования вязкой жидкости со слабой зеленоватой флуоресценцией. П. Ч.

5002 П. Новые продукты конденсации гуанилмеламинов, их приготовление и использование (Nouveaux produits de condensation des guanylmelamines, leur procédé de préparation et leurs applications) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1054747, 12.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 711 (франц.)]

Способ предусматривает взаимодействие при 50—100°, предпочтительно в водн. среде: а) одного моля гуанилмеламина, получаемого путем обработки при нагреве р-ра дициандиамида в инертном р-рителе галоидоводородными к-тами (напр., HCl) с последующей добавкой сильной щелочи для выделения свободных аминов и б) 2—6 молей альдегида (напр., формальдегида). Затем дистилляцией удаляют воду и действуют при 50—100° в присутствии р-рителей (алифатич. низших к-т, напр., HCOOH) на получаемый продукт конденсации водорастворимыми солями аммония или аминов (напр., дихлоргидратом этилендиамина или хлоргидратом пиридина) или NH_4Cl в присутствии воды и HCOOH. Получаемые продукты конденсации могут служить пластификаторами, а также (при наличии водорастворимости) для повышения прочности окрасок прямыми красителями к мокрым обработкам. А. Л.

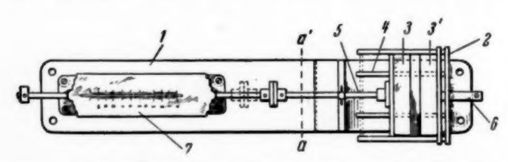
5003 П. Растворение шелка в смешанных текстильных изделиях из шерсти и шелка. Хираока (Dis-

solution of silk in mixed wool-silk textile product. Hiraoka Sennosuke). Япон. пат. 4847, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11074 (англ.)]

Испытуемый материал обрабатывают H_2O_2 и затем при высокой т-ре в конц. р-ре соли кальция до полного растворения шелка (без воздействия на шерсть.) М. К.

5004 П. Прибор для определения прочности окраски к поту с применением сжатия. Милсон, Парсонс, Бейби (Compression tester for determination of fastness to prespiration of dyed textiles. Millson Henry E., Parsons Herbert L., Babey Matthew) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2630710, 10.03.53

Испытуемая ткань заключается между пластинами 3—3' прибора (рис. 1). Прибор состоит из основания *1*;



вертикально укрепленной на нем неподвижной пластины *2*; системы направляющих стержней *4*, образующих полый цилиндр; винта *5*, проходящего через *3*, управляемого ключом *6*, и связанного с *5* динамометра *7*. Нижняя часть прибора (по *а—а*) погружается в соответствующий р-р или паровую среду. О. С.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

5005. Применение некоторых молекулярных соединений в качестве стабилизаторов и желатинизаторов в производстве бездымного пороха. Брандимарте (Sulle combinazioni molecolari degli stabilizzanti e gelatinizzanti usati nelle polveri senza fumo. Brandimarte E.), Chimica e industria, 1954, 36, № 2, 108—110 (итал.)

Исследовались диаграммы состояния бинарных смесей стабилизаторов и желатинизаторов, наиболее применяемых в Италии и Германии, с некоторыми органич. соединениями, а именно: централита (диметилдифенилмочевины) с фталидом, дифенилмочевиной, мононитронафталином, пирокатехином, палатинолом-С (дибутилфталатом), этилфенилуретаном, триацетатом метилпентаэритрита и фталида с дифениламином, мононитронафталином и триацетатом метилпентаэритрита. Были обнаружены следующие эвтектики: централит — дифениламин 50/50—т. пл. 19°, фталид—дифениламин 40/60 27,5°, фталид — мононитронафталин 35/65 34,5°, централит—мононитронафталин 60/40 40°. М. Ф.

5006. Чувствительность к инициированию вторичных взрывчатых веществ. Шалль (Die Initiierüngsempfindlichkeit von Sekundärsprengstoffen. Schall R.), Z. Naturforsch., 1953, 8a, № 10, 676 (нем.)

Приведена ф-ла для вычисления миним. энергии (E), необходимой для инициирования вторичных (бризантных) взрывчатых в-в, вызывающей их детонацию, $E = \frac{1}{6}\rho_0 \cdot a_i^3 D_i^3 V^{-1}$, где ρ_0 — плотность заряжания взрывчатых в-в, V — начальная скорость инициирующего импульса, a — глубина реакционной зоны, D — скорость детонации. Индекс «i» указывает на то, что приводимые величины относятся к стационарной плоской волне. Полученные данные удовлетворительно совпадают с результатами непосредственного измерения. Л. М.

5007 П. Способ желатинизации жидких нитропарафинов. Мейснер (Process for gelling liquid nitroparaffins. Maisner Herman) [Aerojet-General Corp.]. Пат. США 2690964, 5.10.54

Для получения студнеобразных р-ров нитрометана к 50—90 вес.% нитрометана прибавляют 10—50 вес.% нитроцеллюлозы и в качестве сенсибилизатора анилин, дифенилэтилендиамин, диэтиламин или тетраэтиленпентамин. В. У.

5008 П. Способ непрерывной нитрации. Франз, Кеплингер (Continuous nitration process. Franz Arvel O., Keplinger Orin C., Jr). [Olin Industries, Inc.]. Канад. пат. 497792, 17.11.53

Описаны непрерывный способ нитрации для получения тетрила и тринитроглицерина и реактор непрерывного действия, представляющий цилиндрический вертикальный U-образный сосуд с мешалками в обоих коленах оригинальной конструкции. Под действием мешалок (создание многократных чередований подъема и опускания струй в общем потоке реагирующей массы, проходящей через реактор) путь, проходимый жидкостью, и время контактирования значительно увеличиваются. Эффективность отвода выделяющегося тепла обеспечена внешним охлаждением. Исходный материал и нитрующую смесь раздельно вводят в верх одного из колен реактора, а продукт нитрации и отработанную к-ту отводят с верха другого колена. Агрегат может состоять из ряда последовательно работающих реакторов. Н. П.

5009 П. Получение 1,2,6-гексантриолтринитрата. Бронстейн (Preparation of 1,2,6-hexanetriol trinitrate. Bronstein Jesse B., Jr) [Trojan Powder Co.]. Пат. США 2683164, 6.07.54

1,2,6-гексантриолтринитрат получают действием нитрующей смеси, состоящей из HNO_3 и H_2SO_4, при т-ре от —5° до +1° на фракцию 1,2,6-гексантриола с т. кип. 175—178°/~5 *мм*. Смесь выдерживают в указанных условиях, пока нитрование не закончится. И. Ш.

5010 П. Способ получения пластифицированных гранулированных нитроцеллюлоз (Procédé pour l'obtention de nitrocelluloses plastifiées granulées) [État Français (Ministère de la Défense Nationale, représenté par Monsieur le Directeur du Service des Poudres)]. Швейц. пат. 291822, 1.10.53 [Chimia, 1954, 8, № 4, 102 (франц.)]

Водную суспензию измельченной нитроцеллюлозы встряхивают со смесью р-рителя и нерастворимого пластификатора. Полученную гранулированную массу нагревают при размешивании до удаления растворителя. Е. К.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

5011. Получение глицерилмонорицинолеата. Боццола (Preparazione del monoricinoleato di glicerile. Bozzola Roberto), Boll. chim. farmac., 1954, 93, № 6, 199—202, 203 (итал.; резюме англ.)

Для получения моноглицерида I рицинолеиновой к-ты последнюю (40 *г*) вводят в р-цию с глицерином (14,5 *г*) при 190—200° и давлении 300 *мм* в течение 8 час. в присутствии фосфорной к-ты (0,25 *г*) в качестве катализатора. I имеет желто-коньячный цвет, вкус касторового масла, без запаха; растворим в спирте, эфире хлф., ацетоне, уксусном эфире; нерастворим в петр. эф.; с водой образует стойкую эмульсию; т. пл. 372°, уд. в. 0,99—1,01 при 15°, ЧО 155—160; ИЧ 70—75. Л. М.

5012. Сернокислый атропин или атропиниумсульфат. Байер (Kénsavas atropin vagy atropiniumszulfat. Bayer István), A gyógyszerész, 1954, 9, № 2, 23—24 (венг.)

Исходя из представления о строении солей аммония и его производных как содержащих комплексный ион типа $[NR_1R_2R_3R_4]^+$, предложены названия типа атропиниумсульфат для солей алкалоидов. Г. Ю.

5013. Зеленые ранние манго в качестве источника витамина С. Сиддаппа, Бхатия (Tender green mangoes as a source of vitamin C. Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Indian J. Hortic., 1954, 11, № 3, 104—111 (англ.)

Зеленые незрелые манго более богаты содержанием аскорбиновой к-ты (I), чем зрелые; их можно высушить в виде ломтиков после погружения в разбавленный р-р сульфита. Сухие ломти богаты I и хорошо сохраняются при 24—30°: содержание I составляет 77% первоначального через 6 месяцев, и 45% через 12 месяцев. При измельчении ломтей в порошок происходит быстрая потеря I, составляющая 100% к концу первого же года хранения. Л. М.

5014. Синтез гормонов коры надпочечников. 2. Частичные синтезы из природных стероидов. Финч (The synthesis of adrenocortical hormones. 2—Partial syntheses from naturally-occurring steroids. Finch C. A.), Manufact. Chemist, 1954, 25, № 3, 100—106 (англ.)

Обсуждаются хим. проблемы, связанные с вопросом частичного синтеза кортизона (I) из природных стероидов. Описаны р-ции и приведены схемы получения I, исходя из гекогенина, эргостерола (из дрожжей) и стигмастерола (из соевых бобов). В первой статье по данному вопросу описывались методы полного синтеза I. В аннотируемой статье приведен обзор методов промышленного синтеза I и применяемых при этих синтезах исходных в-в. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 41462. Л. М.

5015. Об оптических свойствах составных частей корневища папоротника. II. Ультрафиолетовая абсорбция различных и значительно измененных препаратов *Filicis*. Хёрхаммер, Шпагль (Über das optische Verhalten von Bestandteilen des Farnrhizoms. II. UV-Absorption verschiedenartiger und verschieden stark veränderter Filixpräparate. Hörhammer L., Spagl H. R.), Arch. Pharmazie, 1954, 287, 59, № 1, 18—27 (нем.)

С целью разработки физ.-хим. метода оценки препаратов описано определение абсорбции в УФ-спектре компонентами препаратов, приготовленных из корневища папоротника. Описан также биологич. метод испытания препаратов папоротника на червях. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 41487. Л. М.

5016. Изучение фармакопейного метода приготовления раствора хлорксиленола. Ллойд, Клегг (A study of the pharmacopeial method for the preparation of solution of chloroxylenol. Lloyd John B., Clegg Barbara W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, 6, № 11, 797—805 (англ.)

При существующем методе приготовления р-ра хлорксиленола (I) с использованием в качестве индикатора бромтимолблау, очень трудно наблюдать изменение его цвета в желтом р-ре, вследствие чего невозможно установить требуемое кол-во олеиновой к-ты (II), прибавляемой к композиции I для получения фармакопейного препарата. Предлагается новый способ приготовления стойкой композиции I, в состав которой входят следующие компоненты: 50 *г* I, 100 *мл* терпинеола, 200 *мл* 95%-ного спирта (III), 63 *г* касторового масла (IV), 13,6 *г* KOH, требуемое кол-во II, дистилл. вода до 1000 *мл*. Способ получения состоит в том, что KOH растворяют в 15 *мл* дистилл. воды и еще горячий р-р приливают к р-ру IV в 63 *мл* III; перемешав, оставляют стоять 10 мин. или до тех пор, пока небольшое кол-во р-ра не будет оставаться прозрачным в течение 10 мин. по разбавлении его 19-кратным кол-вом воды. При помешивании прибавляют достаточное кол-во II до тех пор, пока небольшой объем мыльного р-ра не перестанет окрашиваться в розовый цвет при его смешивании с равным объемом р-ра фенолфталеина. Прибавляют еще 10 *мл* II. Затем растворяют I в остальных 137 *мл* III, смешивают с терпинеолом и прибавляют к вышеупомянутому мыльному р-ру; общий объем р-ра доводят дистилл. водой до 1000 *мл*. Л. М.

5017. Эмульсионные свойства полиэтиленгликолевых эфиров стеарилового спирта. Хадграфт (The emulsifying properties of polyethyleneglycol ethers of cetostearyl alcohol. Hadgraft J. W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, 6, № 11, 816—829 (англ.)

Приведены данные применения в фармацевтической практике ряда полиэтиленгликолевых эфиров (I) стеарилового спирта (II). Установлено, что низшие члены ряда I с 2 или 4 группами окиси этилена (III) являются более эффективными эмульгаторами для жидкого парафина и арахидного масла, чем высшие члены ряда. Однако I в сочетании с II образуют неионные эмульсионные воски (IV), на эмульгирующую способность которых разница в кол-ве групп III в молекуле не оказывает такого сильного влияния. IV, полученные из членов этого ряда и содержащие 6—10 групп III, весьма эффективно эмульгировали 70%-ный жидкий парафин и арахидное масло. Определена совместимость неионной эмульсионной мази, содержащей цетомакрогол 1000, с рядом дерматологических лекарственных средств. Доказана возможность образования продуктов присоединения между в-вами фенольного характера и производными III. Предложена ф-ла водорастворимой мазевой основы с включенным в нее хлоромицетином; 60% пропиленгликоля + 40% цетомакрогола 1000 + 1% хлоромицетина. Л. М.

5018. Эмульсии. (Сообщение 4). Основы галеновой фармации I. Шульц (Emulsionen (4. Mitteilung). Grundlagen der galenischen Pharmazie I. Schultz Otto-Erich), Pharmaz. Ind., 1953, 15, № 10, 315—317 (нем.)

Обзор эмульгаторов типов «масло в воде» и «вода в масле», представляющих собой растворимые органич. в-ва (соли и производные высокомолекулярных жирных к-т; мылоподобные соединения — сапонины, четвертичные аммониевые соединения; лецитины; камеди, смолы и полисахариды — трагакант, декстрин, альгинаты; производные целлюлозы и белковые в-ва типа желатины и альбумина и др.) или нерастворимые неорганич. соединения (гидрат окиси алюминия, каолин). Описаны требования, которым должны удовлетворять хорошие эмульгаторы. Указано, на какие группы могут быть подразделены эмульгаторы по своей способности вступать в комбинации с различными в-вами. Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 44406. Л. М.

5019. Лосьоны разного состава в качестве подводящего средства. Скобел, Лихтин (Versatile lotion vehicle. Schobel William L., Lichtin J. Leon), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, 15, № 7, 420—421, 430 (англ.)

Наилучшим подводящим средством для лекарственных препаратов, применяемых в дерматологич. практике, являются жидкие композиции (I) лосьоны (Л). Преимущество Л перед мазями состоит в том, что они быстрее втираются и дают меньше остатка на коже. В состав двух Л входят, соответственно, в А и Б: Метилпарабен 0,25; 0,25. Пропилпарабен 0,15; 0,15. Лаурилсульфат Na 10; 10. Пропиленгликоль 120;—.

Стеариловый спирт 25; 21. Легкий жидкий вазелин 250; 400. Дистилл. вода 595; 500. Спэн 20 —; 55. Твин 20—; 25. Для приготовления I А стеариловый спирт расплавляют на водяной бане, прибавляют жидкий вазелин, нагревают до 70°, растворяют метил- и пропилпарабен в горячей воде, прибавляют лаурилсульфат Na и пропиленгликоль. Нагревают водн. р-р до 70°. Выливают водн. смесь тонкой струей, перемешивая, в масляную фазу. Продолжают перемешивание снижая т-ру до 45°. Для приготовления I Б к расплавленному на водяной бане стеариловому спирту прибавляют спэн 20, вазелин и нагревают до 70°; растворяют метил- и пропилпарабен в горячей воде, прибавляют твин 20 и лаурилсульфат Na. Доводят т-ру водн. р-ра до 70°. Выливают смесь тонкой струей в перемешиваемую масляную фазу и продолжают перемешивание, снижая т-ру до 45°. Л. М.

5020. Некоторые основные субстраты для мазей, их свойства и качество. Попов, Самсонова (Върху някои основни вехикули за мази, техните свойства и качества. Попов Любен, Самсонова София), Фармация, 1954, 4, № 5, 34—41 (болг.)

Изучены свойства стеариновой мази (СМ) нового типа. Это стойкая эмульсия типа «масло в воде» состава: ~20% высших жирных к-т, 1—2% карбоната щел. металла, 80% воды. СМ нейтральна, совместима со многими лекарственными в-вами, кроме солей, дающих при ионизации сильнокислую р-цию; добавляя к СМ ZnO, глицерин, вазелин, минер. масла и т. д., можно получить высококачественные Zn-мази с разнообразными свойствами. Физ. свойства СМ: pH 7,5, т. заст. 48—54°, абсорбция по Грею 23 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$. З. Б.

5021. Анализ липкой массы на основе каучука и окиси цинка, применяемой для приготовления липких пластырей. Циммерман, Чивитареале (Analisi delle paste adesive a base di caucciù ed ossido di zinco, applicate su nastro. Zimmermann P., Civitareale E.), Farmaco. Ed. prat., 1954, 9, № 8, 407—412 (итал.)

Описан систематич. ход анализа, а также р-ции идентификации отдельных смол липкого пластыря. Б.А.

5022. О стабильности аскорбиновой кислоты в суппозиториях. Пончи (Sulla stabilita' dell'acido ascorbico nei suppositori. Ponci R.), Farmaco. Ed. scient., 1954, 9, № 9, 473—477 (итал.; резюме англ.)

Изучалась стабильность витамина С в суппозиториях в зависимости от основы и условий приготовления и упаковки. Полученные результаты показывают возможность приготовления стабильных препаратов при применении свободной аскорбиновой к-ты, масла какао в качестве основы и избегая доступа воздуха. На стабильность витамина С не оказывает влияния материал форм для отливки и предохраняющие средства, обычно употребляемые для р-ров витамина С. Л. М.

5023. Исследование разложения цинхокаина. Вацек (Sledování rozkladu cinchokainu. Vacek Jan), Českosl. farmac., 1955, 4, № 1, 6—7 (чеш.; резюме русс., англ.)

При гидролизе цинхокаина в кислом р-ре прежде всего отщепляется алкоксильная группа с образованием N-диэтил-амида 2-гидроцинхониновой к-ты (I), затем гидролизуется амид, освобождая 2-гидроцинхониновую к-ту (II). Присутствие этих продуктов гидролиза доказано хроматографически (на бумаге) и полярографически. В буферной смеси по Кларку и Любсу (pH 5,8) потенциал полуволны для I составляет минус 1,11 *в*, а для II — минус 1,25 *в* сравнительно с каломельным электродом. Высота волны I зависит от диффузии; зависимость ее от конц-ии в исследуемых пределах является линейной. В присутствии цинхокаина продукты разложения определяются полярографически. Площадь пятна I при хроматографии (сине-зеленая флуоресценция в УФ-свете) пропорциональна нанесенному кол-ву, так что метод применим для полуколичественного анализа. При разложении цинхокаина его токсичность и местное анестезирующее действие снижаются. З. Б.

5024. О содержании экстрактивных веществ в настойках. Траберт (Über den Extraktgehalt von Tinkturen. Trabert H.), Pharmazie, 1954, 9, № 5, 373—385 (нем.)

Статистич. методом оценки большого материала по определению экстрактивных в-в (I) в лекарственных растениях, как не содержащих определенных действующих в-в, так и содержащих легкоопределяемые действующие начала: алкалоиды, глюкозиды, оксиметилантрахиноны, сантонин и другие, автор выяснил, что между содержанием действующих начал и I нет взаимосвязи и потому содержание I не может служить критерием доброкачественности настойки. С. Б.

5025. Сравнительное исследование исходных настоек *Aconitum Napellus*. Эрбринг, Грюневальд, Кох, Кнейн (Vergleichende Untersuchungen an Urtinkturen von Aconitum Napellus. Erbring H., Grünewald E., Koch Fr. E., Knein P.), Dtsch. Apoth. Ztg., 1953, 93, № 19, 352—354 (нем.)

Настойки *Aconitum Napellus* получали по способам, описанным в §§ 1 и 2 Германской (гомеопатич.) Фармакопеи, а также по способу Куна-Шефера, и сравнивали их в отношении выходов и содержания алкалоидов. Установлено, что наилучшие результаты как по выходу, так и по содержанию алкалоидов дает способ § 2. Для определения содержания алкалоидов рекомендуется метод, описанный в Швейцарской Фармакопее (5-е изд.). Л. М.

5026. Данные о стерилизации и хранении фармацевтических растворов. Кедвешши (Adatok gyógyszeres oldatok eltartásához és sterilezéséhez. Kedvessy György), Gyógyszerész, 1955, 10, № 2, 28—32 (венг.)

В качестве стабилизирующего и дезинфицирующего средства (напр., при стабилизации р-ров мерфена (I), рифена и фамосепта) можно применять фенил-меркурборат. В стабилизированном р-ре I 0,17% ртути р-ра находится в диссоциированном состоянии, причем диссоциация в течение 9 месяцев мало меняется. При повышении т-ры р-ра конц-ия ионов ртути заметно увеличивается, но с охлаждением р-ра происходит почти полная ассоциация, так что конц-ия ионов в охлажденном р-ре мало отличается от их первоначальной конц-ии. При хранении р-ра амидазофена на свету, а также при т-рах выше 80° его разложение заметно ускоряется. Можно добиться значительного замедления окисления спирт. р-ра иода, прибавляя к р-ру KJ. Для полной тепловой стерилизации водн. р-ров оказались необходимыми т-ра 107°, при давл. 0,25 *ати*. Для стерилизации чувствительных к высокой т-ре алкалоидов рекомендуется быстрый нагрев р-ров до 120°. При стерилизации р-ров глюкозы происходят заметные хим. изменения, сопровождающиеся изменением цвета. Последнего можно избежать подкислением р-ров до pH 3,5—4. Г. Ю.

5027. Резиновые затворы для посуды с инъекционными растворами. I. Влияние температуры и pH на скорость выщелачивания цинковых солей с резиновых затворов, соприкасающихся с (кислыми) растворами. Резнек (Rubber closures for containers of parenteral solutions. I. The effect of temperature and pH on the rate of leaching of zinc salts from rubber closures in contact with (acid) solutions. Reznek Solomon), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient Ed., 1953, 42, № 5, 288—291 (англ.)

Соли цинка, прибавляемые во время процесса вулканизации, иногда появляются на поверхности формованных резиновых затворов, применяемых для посуды с парентеральными р-рами. Хотя цинк можно смыть с поверхности, все же он встречается в р-ре вследствие соприкосновения р-ра с резиной или благодаря попаданию Zn с внутренней части каучука в р-р, или благодаря проникновению р-ра в резину. Растворенный Zn может достигнуть физиологически недопустимой концн в р-ре, или может явиться причиной образования нерастворимых частиц, благодаря взаимодействию с другими компонентами р-ра или сосуда. Исследовалось влияние т-ры и pH на скорость выщелачивания цинковых солей. Результаты опытов показали, что при обычных условиях хранения выщелачивается лишь весьма незначительное кол-во Zn, присутствующего на поверхности затворов. При 45° значительная разница была отмечена через 2 дня. Л. М.

5028. Стабильность инъекционного раствора сукцинилхолинхлорида. Э р л с, Ф о с т е р, Х а р д с т о н, С т ю а р т (The stability of injection of succinylcholine chloride. E a r l e s M. P., F o s t e r G. E., H a r d s t o n e B e r y l L., S t e w a r t G. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 11, 773—779 (англ.)

Разработан иодометрич. метод определения степени гидролиза сукцинилхолина в инъекционном р-ре сукцинилхолинхлорида (I), заключающийся в том, что точно отмеренные 2 *мл* р-ра наливают в колбу на 150 *мл*, прибавляют 10 *мл* 0,005 н. р-ра тиосульфата Na и 2 *мл* реактива KJO_3/KJ (10 *г* KJ и 0,36 KJO_3 растворяют в воде, доводят объем до 100 *мл* и хорошо перемешивают); оставляют смесь стоять 10 мин., прибавляют 1 *мл* крахмального клейстера и титруют избыток 0,005 н. тиосульфата Na 0,005 н. р-ром J. Ставят одновременно холостой опыт с реактивом. Каждый *мл* 0,005 н. J эквивалентен 0,000295 *г* $(CH_2COOH)_2$. Степень гидролиза выражают в общей кислотности, рассчитанной на янтарную к-ту. Пользуясь описанным методом, определяли стабильность р-ра I во время хранения при 20° и при 37°. В первом случае через год наблюдали гидролиз I на 20%, во втором случае такой же срок хранения привел к почти полному гидролизу I. Результаты иодометрич. определения были подтверждены хроматографич. анализом и биологич. испытанием. Л. М.

5029. Фармакогнозия некоторых семян строфанта из Индии. Г у п т а, Б а л (Pharmacognosy of some strophanthus seeds from India. G u p t a B., B a l S. N.,) Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 3, 74—77 (англ.)

Описаны фармакогностические и фармакологические свойства семян строфанта *Strophanthus hispidus*, произрастающего в Индии близ Калькутты в диком виде, показывающие незначительное отличие их от семян различных видов строфанта, произрастающих в Африке и используемых в лекарственной практике. Л. М.

5030. Потенциометрический метод количественного определения *п*-аминосалицилата натрия. С т о к т о н, З у к к е р м а н (A potentiometric method of assay for sodium *p*-aminosalicylate (Sodium Pas). S t o c k t o n J. R i c h a r d, Z u c k e r m a n R i c h a r d), J. Amer. Pharmac. Assos. Scient. Ed., 1954, **43**, № 5, 273—275 (англ.)

Предлагается метод колич. определения *п*-аминосалицилата натрия (I) путем потенциометрич. титрования ~0,1 н. р-ров его в смеси вода-этиленгликоль-изопропиловый спирт (1 : 1 : 1 по объему) ~0,1 н. р-ром $HClO_4$ (II). Расчет производится по ф-ле: $(a-2в)\cdot 10^{-3}\cdot N:175 =$ I (в *г*) *а*—*мл* всей II, пошедшей на титрование; *в*—*мл* II, пошедшей на титрование до 1-й точки перегиба кривой, которая строится по координатам показания pH-метра—*мл* II; N — нормальность II. В. П.

5031 П. Соединения типа эфиров бензгидрола (Compounds of the benzhydryl-ether type) [Nopco Chemical Co.]. Англ. пат. 688354, 4.03.53 [Brit. Abstrs, 1953, **BII**, 452 (англ.)]

N-замещенные пиперидилбензгидрилэфиры (с алкил-, аралкил-, циклоалкилгруппами или гетероциклич. кольцом при N) получают р-цией $CH(C_6H_5)_2Cl$ (I) с N-замещенным 4-оксипиперидином или его Na- или K-димерами или р-цией I с N-замещенным 4-галоидпиперидином в присутствии третичного амина. 3 *г* 4-окси-1-циклогексилпиперидина кипятят с 18,5 *г* $CH(C_6H_5)_2Br$, 9,27 *г* N-(н-C_4H_9)$_3$ и 25 *мл* $COCH_3$ (изо-C_4H_9) в течение 4 час. и получают 4-бензгидрилокси-1-циклогексилпиперидин (II), т. пл. 58—60°, бромгидрат II, т. пл. 232—234° (после перекристаллизации выход 95%), хлоргидрат II, т. пл. 230—232°. Аналогично получают 4-бензгидрилокси-1-бензилпиперидин (III), т. пл. 77—79°, хлоргидрат III, т. пл. 246—248°, выход 81%; 1-(2'-пиридил)-, 1-циклопентил-, 1-(2'-фенилэтил)- и 1-фенил-4-бензгидрилоксипиперидин. В-ва обладают антиспазматич. и анестезирующими свойствами. Е. К.

5032 П. Способ синтеза 2,3-*бис*-(*п*-оксифенил)-бутадиенов или их гомологов. К л е т т е (Verfahren zur Herstellung von 2,3-Di-(p-oxyphenyl)-butadienverbindungen oder deren Homologen. K l e t t e H e r m a n n) [Forachemie Ges. für pharmazeutische und chemischtechnische Produkte m. b. H.]. Пат. ГФР 884497, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7931 (нем.)]

Лекарственные в-ва, являющиеся 2,3-*бис*-(*п*-оксифенил)-бутадиенами или их гомологами, получают обработкой 2,3-*бис*-(*п*-оксифенил)-бутан-2,3-диолов или их гомологов (CH_3 в мета-положении к оксигруппе оксифенильного радикала) реагентами, отщепляющими воду и одновременно ацилирующими фенольные OH-группы. *м*-Крезол + CH_3COCl + безводн. $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ при 40° → *п*-ацето-*м*-крезол (I), I + 2% Na-амальгама в 5% NaOH → *бис*-(*п*-окси-*о*-метилфенил)-бутандиол (II), т. пл. 188—196°, нагревание II + + CH_3COCl + $(CH_3CO)_2O$ дает *бис*-(*п*-ацетокси-*о*-метилфенил)-бутадиен (III), т. пл. 127—129°, омыление III 5% спирт. NaOH дает 2,3-*бис*-(*п*-окси-*о*-метилфенил)-бутадиен-1,3, т. пл. 158—164°. Препарат в дозе 1,5 γ обладает гормональной активностью в пробе Аллен—Дойзи на кастрированных крысах. *м*-Крезол + + CH_3CH_2COCl → пропиокрезол, т. пл. 114—118°, → диол, т. пл. 182—183°, → 3,4-*бис*-(*п*-окси-*о*-метилфенил)-гексадиен-2,4-диацетат, т. пл. 166—168° → 3,4-*бис*-(*п*-окси-*о*-метилфенил), гексадиен-2,4, т. пл. 187—189°. В. В.

5033 П. Способ получения четвертичных аммониевых соединений *бис*-аминоалкоксиалканов (Verfahren zur Herstellung einer quaternären Ammoniumverbindung eines Bis-aminoalkoxyalkanes) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 290449, 291680, 17.08.53 [Chimia, 1954, **8**, № 1, 23 (нем.)]

Соли четвертичных аммониевых оснований, ф-лы: $R'(R)_2XN(CH_2)_mO(CH_2)_nO(CH_2)_mN(R)_2R'X$ (R — одинаковые или разные низшие алкилы, или же два R вместе с одним N-атомом образуют насыщ. гетероцикл; R' — CH_3 или C_2H_5; X = Cl, Br или J; *m* и *m'* = 2 — 4; *n* — не меньше 2) получают р-цией двутретичных *бис*-аминоалкоксиалканов с R'X или третичных аминов $(R)_2NR'$ с *бис*-галоидалкоксиалканами. Описанные соединения влияют на мышечный тонус. К. М.

5034 П. Способ получения арилсульфонилтиомочевин. Ш а р п а н т ь е (Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonylthioharnstoffen. C h a r p e n t i e r P a u l) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ГФР 899037, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2007 (нем.)]

К арилсульфонилцианамиду в безводн. среде (в частности, в абс. сп.) присоединяют H_2S в присутствии су-

хого NH_3 или органич. основания (диэтиламин), а также при участии катализатора (персульфид, перекись). Т-ра поддерживается при 50—100°, в частности 70°. Напр., *п*-аминобензолсульфонилцианамид превращают в *п*-аминобензолсульфонилтиомочевину (т. пл. 200° с разл.), обладающую бактерицидным и бактериостатич. действием. О. М.

5035 П. Стабилизированная 1-сульфанилил-2-тиомочевина. Бениш (Stabilized 1-sulfanilyl-2-thiourea. Behnisch Robert) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2694030, 9.11.54

Химиотерапевтич. препарат для применения в ушной практике содержит не менее 50% от веса препарата 1-сульфанилил-2-тиомочевину (I) в виде стойкого некристаллизующегося при длительном хранении на холоду водн. р-ра. В состав водн. р-ра препарата входит соль I со смесью вторичного амина, в частности диэтаноламина и N-метилглюкамина, причем их суммарный молекулярный эквивалент равен молекулярному содержанию I. О. М.

5036 П. Способ получения сульфамидных соединений. Лоренц, Бениш, Мицш (Verfahren zur Herstellung von Sulfonamidverbindungen. Lorenz Walter, Behnisch Robert, Mietzsch Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 902010, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8855 (нем.)]

Бензолсульфенгалогенид, в котором в пара-положении находится N-замещ. группа, при взаимодействии с циклич. аминами образует *п*-замещ. бензолсульфенамид, который подвергают окислению в мягких условиях. α-Аминопиридин с *п*-нитробензолсульфенхлоридом (I) в эфире при 30° дает α-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-пиридин, желтые иглы, т. пл. 164°, который в CH_3COOH при охлаждении окисляют 20%-ной H_2O_2 в α-(*п*-нитробензолсульфамидо)-пиридин, листочки, т. пл. 164—165°. 4-толуидин + I → 4-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-толуол, желтый порошок, т. пл. 74°, → 4-(*п*-нитробензолсульфамидо)-толуол, т. пл. 180—181°. 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-тиазол, т. пл. 166° из $(CH_3)_2CO$ → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо)-тиазол, т. пл. 260° (из CH_3COOH). 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-4-метилтиазол, т. пл. 183° (из диоксана) → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо)-4-метилтиазол, т. пл. 194° (из CH_3COOH). 2-амино-5-этилтиодиазол + I → 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-5-этилтиодиазол, т. пл. 164°, → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо)-5-этилтиодиазол, т. пл. 185° (из CH_3OH). 4,4'-динитродифенилдисульфид + Cl_2 + 2-амино-4,6-диметилпиримидин → 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 216°, → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин, серебристые листочки (из 50% сп.), т. пл. 218°. 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-пиримидин → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо) пиримидин, т. пл. 272°. 2-(*п*-нитробензолсульфенамидо)-4-метилпиримидин, т. пл. 192°, → 2-(*п*-нитробензолсульфамидо)-4-метилпиримидин, т. пл. 260°. 4-*п*-нитробензолсульфенамидо)-2,6-диметилпиримидин, т. пл. 225° (из диоксана) → 4-(*п*-нитробензолсульфамидо)-2,6-диметилпиримидин, светложелтые кристаллы, т. пл. 211°. Полученные в-ва представляют собой лекарственные препараты и промежуточные продукты. О. М.

5037 П. Способ получения плотной мелкозернистой натриевой соли 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензолметиленсульфоксиловой кислоты. Фюрст (Verfahren zur Herstellung von dichtem, grießförmigem Natriumsalz der 3,3'-diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-methylensulfoxylsäure. Fürst Hans). Пат. ГДР 5988, 23.11.53

Способ состоит в том, что реакционную смесь, получаемую в результате обработки дихлоргидрата 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензола ронгалитом, вводят тонкой струей при непрерывном перемешивании в 4-кратное кол-во смешивающегося с водой р-рителя (напр. какого-либо спирта, в частности, изопропилового), содержащего 2—5% (в частности, 4—4,5%) воды, в результате чего образуется смолоподобная лепешка или зернистый продукт, из которого после измельчения, промывки и сушки получают плотный мелкозернистый порошок 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензолметиленсульфоксилата Na с об. в. 0,5—0,8. Преимущества способа в меньшем объеме производственных чанов, меньшей фильтрующей поверхности, меньшей чувствительности осадка к действию O_2 воздуха, меньшем расходе р-рителя, повышенном выходе готового продукта; последний не спекается, пересыпается легко и без пылеобразования, легко и точно дозируется. При вакуумизации заполненных им ампул выделяется незначительное кол-во газа, что значительно сокращает время заполнения ампул. Я. К.

5038 П. Способ получения троповой кислоты, ее производных и аналогов (Process for the production of tropic acid and derivatives and analogs thereof) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 709585, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, 11, 501—502 (англ.)]

Кислоты общей ф-лы $CH_2(OH)CRR'COOH$ (R — H, арил с 1—2 циклами, имеющий <15 атомов С, тиенил или алкилированный тиенил с 5—10 атомами С, R' — алкил с 1—6 атомами С, алкоксигруппа с 1—6 атомами С, тиенил или алкилированный тиенил с 5—6 атомами С, арил, арилокси, или аралкил, в котором ароматич. часть содержит 1—2 цикла с <15 атомами С), получаются действием формальдегида на соль органометаллич. соединения XMgCRR'COOH, где X — галоид, с последующим гидролизом полученного комплекса. Последовательно прибавляют эфир, сухой фенилацетат натрия (предпочтительно кальция или аммония) к Mg в эфире, активированному C_2H_5Br, и вводят газообразный CH_2O в смесь. Получают троповую к-ту (R = H, R' = C_6H_5), т. пл. 116—117°, выход 59,5%. Указаны следующие соединения: R = H, R' = 2-тиенил, т. пл. 95—96°; R = H, R' = *п*-дифенилил, т. пл. 207—209° (с разл.), выход 77,6%; R = R' = C_6H_5, т. пл. 158—159°, выход 90,5%, R = $C_6H_5CH_2$, R' = C_6H_5, т. пл. 188—189°, выход 22%; R = C_6H_5O, R' = C_6H_5, т. пл. 160—161°, выход 26,3%; R = 2'-тиенил, R' = C_6H_5, R = R' = 2'-тиенил; R = H, R'-фенилпропан; R = H, R' = 2-тиенилгексан; R = C_2H_5O, R' = C_6H_5, R'-бензил, R' = 1-нафтил; R = H, R' = 3-тиенил; R = R = *п*-дифенилил; R = $C_6H_5CH_2CH_2$, R = 2'-тиенил; R = 2'-тиенил, R' = 1-нафтил; R = *о*-толилокси, R' = 2'-тиенил; R = H, R' = 5-метил-2'-тиенил; R = H, R' = 3-*трет*-бутил-1-нафтил. О. М.

5039 П. Способ получения спиросоединений барбитуровой кислоты. Доран, Ван-Хейнинген (Process of preparing new spiro barbituric acid compounds and the spiro barbituric acid compounds resulting from said process. Doran Wilbur J., Van Heyningen Earle M.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 491728, 31.03.53

Соединения спиротиобарбитуровой к-ты общей ф-лы $(R_1)CH-CH_2-(R)CH-CH(R')-C-CO-NH-C(=S)-N(X)-CO$, где R—H, когда R' и R''—этил и R — метил, когда R' и R''—метил, X—H, щел. металл, получают взаимодействием 1,1-дикарбэтоксициклопропана с тиомочевиной. В частности, приводится спиро-(2,5-диэтилциклопентан-1,5'-тиобарбитуровая к-та) и ее щел. соль. О. М.

5040 П. Способ получения уретанов (Verfahren zur Herstellung von Urethanen) [Aktiebolaget Bofors]. Австр. пат. 178907, 25.06.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 42, 9579—9580 (нем.)]

Уретаны (I) получают р-цией арилизоцианата ф-лы: $n = RC_6H_2NCO = (o, o = R', R'')$ с аминоспиртом в инерт-

ном р-рителе вначале при охлаждении, затем при нагревании до ~100°. 135 ч. β-пиперидинэтилового спирта вносят при размешивании и охлаждении в р-р 203 ч. 2,6-диметил-4-*трет*-бутилфенилизоцианата в 200 ч. C_6H_6 и после 2 час. кипячения получают β-пиперидинэтиловый эфир 2,6-диметил-4-*трет*-бутилфенилкарбаминовой к-ты, т. пл. 89—90,5°, хлоргидрат, т. пл. 215—216°. Из 3-диэтиламинопропанола-1 и 2,6-диметил-4-*н*-бутоксифенилизоцианата получают γ-диэтиламино-*н*-пропиловый эфир 2,6-диметил-4-*н*-бутоксифенилкарбаминовой к-ты, масло, хлоргидрат, т. пл. 97—98°. Хлоргидрат диэтиламиноэтилового спирта образует с 2,4,6-триметилфенилизоцианатом хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира 2,4,6-триметилфенилкарбаминовой к-ты, т. пл. 40—41,5° хлоргидрат, т. пл. 147—148°. I применяют в качестве анестезирующих средств. В. И.

5041 П. Метод получения 1-(оксифенил)-2-аминобутанов, обладающих болеутоляющими свойствами. Кюльц (Verfahren zur Herstellung von analgetisch wirkenden 1-(Oxyphenyl)-2-aminobutanen. Külz Fritz) [Troponwerke Dinklage und Co.]. Пат. ГФР 904536, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8402 (нем.)]

1-(оксифенил)-2-аминобутаны, общей ф-лы: НО—$—C_6H_4CH_2\,CH(C_2H_5)\cdot NR'R''$, где R′ и R″ — Н, алкил, алкилен, циклоалкил, циклоалкилен, аралкил или аралкилен, обладают болеутоляющим действием. При кипячении 1-(*n*-метоксифенил)-2-аминобутана с конц. HBr получают 1-(*n*-оксифенил)-2-аминобутан, т. пл. 127—129°, хлоргидрат т. пл. 162—163°; аналогично получают 1-(*n*-оксифенил)-2-метиламинобутан, т. пл. 124 125°; хлоргидрат т. пл. 158—162°; 1-(*n*-оксифенил)-2-*н*-бутиламинобутан, хлоргидрат т. пл. 134—135°; 1-(*n*-оксифенил)-2-*н*-амиламинобутанхлоргидрат, т. пл. 122°, 1-(*n*-оксифенил)-2-диметиламинобутан, т. пл. 82—90°, хлоргидрат т. пл. 182—184°; 1-(*n*-оксифенил)-2-диэтиламинобутан, хлоргидрат т. пл. 166—169°; 1-(*n*-оксифенил)-2-ди-*н*-бутиламинобутанхлоргидрат, т. пл. 130—131°; 1-(*n*-оксифенил)-2-пиперидинобутан, хлоргидрат т. пл. 224—226°. Л. Ф.

5042 П. Способ получения производных 1-оксифенил-3 аминобутана, обладающих болеутоляющей активностью. Шёпф, Куц (Verfahren zur Herstellung von analgetisch wirkenden Derivaten des 1-Oxyphenyl-3-aminobutans. Schöpf Clemens, Kutz Fritz) [Troponwerke Dinklage und Co.]. Пат. ГФР 886746, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2447 (нем.)]

Патентуется способ получения производных 1-оксифенил-3-аминобутана общей ф-лы $RC_6H_4CH_2CH_2(NHX)$-CH_3 (I), где R—OH, X — алкил, алкенил, циклоалкил или циклоалкенил. Из хлоргидрата 1-(*n*-аминофенил)-3-*н*-бутиламинобутана, т. пл. 158—160°, диазотированием и последующим гидролизом получен хлоргидрат 1-(*n*-оксифенил)-3-*н*-бутиламинобутана, т. пл. 170—171°. Синтезированные I обладают болеутоляющей активностью. Л. М.

5043 П. Антигистаминные средства. Спербер, Папа, Шуэнк (Antihistaminic substances. Sperber N., Papa D., Schwenk E.) [Schering Corp.]. Англ. пат. 690274, 15.04.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 435 (англ.)]

Антигистаминные в-ва типа PyCHR′YR получаются путем гидролиза и декарбоксилирования цианидов PyCR′(CN)YR крепкой к-той, напр. 80%-ной H_2SO_4 (Py — незамещенный или галоидалкил-, или алкоксизамещенный пиридиновый остаток; Y — алкилен с 2—3 атомами С; R — диалкиламино, пиперидино, морфолино или глиоксалиногруппа, R′ — алкил, арил, аралкил, циклоалкил, или NR_2'', где R″ — алкил или остаток пиперидина). 80%-ную H_2SO_4 (2000) прибавляют к фенил-(2-диметиламиноэтил)-пирид-2-илметилцианиду (400 г) и смесь нагревают при помешивании до 140—150° в течение 24 час.; после разбавления льдом и водой р-р подщелачивают NH_3 (газ). Выделившееся масло экстрагируют эфиром и экстракт после подсушивания и удаления эфира перегоняют и получают 3-фенил-3-пирид-2′-ил-NN-диметилпропиламин, т. кип. 139—142°/1—2 *мм*. Подобным же образом получены 3-тиен-2′-ил-3-,т. кип. 154°/2*мм*; 3-*n*-метилфенил-3-, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, 3-*n*-метоксифенил-3-, т. кип. 137—142°/0,5 *мм*, 3-*n*-изопропилфенил-3- т. кип. 144—147°/1 *мм*; 3-фенил-3-6-метил-, т. кип. 171—175°/1 *мм*; 3-*n*-бромфенил-3-, т. кип. 147—152°/0,5 *мм*; 3-фенил-2-; 3-циклогексил-3-; 3-(5′-бромотиен-2′-ил)-3-; 3-фенил-3-пирид-2′-ил-NN-диэтилпропиламин, т. кип. 156°/1 *мм*; 4-фенил-3-пирид-2-ил-NN-диметилбутиламин, т. кип. ~135°/0,5 *мм*; 4-тиен-2″-ил-, т. кип. 130—133°/0,1 *мм*; 4-фенил-4-; 3-циклогексил-4-; 4-(*n*-бромфенил)-3-2′-пиридил-NN-диметилбутиламин и 4-фенил-2-пирид-2′-ил-2-диметиламинобутан. В. С.

5044 П. Синтез лейкоптерина, его промежуточных продуктов, сульфита 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина и его щелочных солей. Хейнрик, Бат (Processes for the syntheses of leucopterin and the intermediates thereof and of 2,4, 5-triamino-6-hydroxy pyrimidine sulfite and the alkali salts thereof. Heinrich Herbert, Buth William F.) [Wickhen Products, Inc.]. Пат. США 2673204, 23.03.54

Для получения Na-производного сульфита 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина смешивают 2,4-диамино-5-нитрозо-6-оксипиримидин с сухим $NaHSO_3$ в кол-ве большем, чем это требуется для обесцвечивания красной окраски смеси, нагревают смесь приблизительно при 100°, пока не исчезнет красный цвет, возмещают испарившуюся вследствие нагревания воду и охлаждают примерно до 60°. О. М.

5045 П. Замещенные пирролидинпропены и их производство. Адамсон (Substituted pyrrolidinopropenes and their manufacture. Adamson D. W.) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 701445, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 582 (англ.)]

Предлагается способ приготовления изомеров 1-*n*-бромфенил-1-2′-пиридил-3-пирролидинопроп-1-ена и 1-5′-хлор-2′-тиенил-1-2″-пиридил-3-пирролидинопроп-1-ена или р-ров их солей с нетоксичной к-той. В-ва имеют УФ-спектр поглощения, подобный спектру пиридилэтилена. Способ заключается в дегидратации соответствующих карбинолов с разделением в случае надобности изомеров. При постепенном прибавлении эфирного р-ра 2-бромпиридина и *n*-бром-β-пиролидинопропиофенона к безводн. C_4H_9Li в эфире образуется 1-*n*-бромфенил-1-2′-пиридил-3-пирролидинопропан-1-ол, т. пл. 144—146°, который после дегидратации 85% или 98%-ной H_2SO_4 при 180° дает смесь активного с т. пл. 89—90° ($\lambda_{макс}$ 238—280 *mμ*, соответственно ε 18300 и 7200) оксалат, т. пл. 178—180° (с разл.) и неактивного 1-*n*-бромфенил-1-2′-пиридил-3-пирролидинопроп-1-ен ($\lambda_{макс}$ 257 *mμ* ε 24800) оксалат, т. пл. 164—165° (с разл.), которые разделяют кристаллизацией из низкокипящей нефтяной фракции, или хроматографированием на Al_2O_3, 1-5′-хлор-2′-тиенил-1-2′-пиридил-3-пирролидинопропан-1-ол, т. пл. 89—91° и соответственно активный и неактивный -проп-1-ены; оксалаты: т. пл. 148—149° (разл.) с $\lambda_{макс}$ 240, 278 *mμ*, (ε 15000 и 11000) и т. пл. 149—150° (разл.) с $\lambda_{макс}$ 245 *mμ* [ε 7600] с широкой полосой 270—300 *mμ* [средняя ε 10200]. О. М.

5046 П. Получение гетероциклических соединений. Шорт, Бродрик, Доналдсон (Manufacture of heterocyclic compounds. Short W. F., Brodrick C. I., Donaldson M. L.),

Англ. пат. 696540, 2.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 1, 43 (англ.)]

Окисляют 2,3,6,7-дибенз-1-тиа-4-азациклогептатриены-2,4,6 (I) в соответствующие 1-диокиси, применяющиеся в качестве терапевтич. средств. Напр. смесь 0,2 *г* 5-фенил-2,3,6,7-дибенз-1-тиа-4-азациклогептатриена-2,4,6,8 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 выдерживают 2 часа при ~20° и 2 часа при 50°, прибавляют еще 0,5 *мл* H_2O_2 и после 1 часа при 75° и 1 часа при 90° смесь выливают в воду; получают 5-фенил-2,3,6,7-ди-бенз-1-тиа-4-азациклогептатриен-2,4,6-1-диоксид, т. пл. 188—190° (из CH_3OH). I получают по англ. пат. 696473 см. РЖХим, 1955, 47361. М. К.

5047 П. Метод получения рацемического и оптически активного трео-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-(4-нитрофенил)-оксазолинов-(2). Жакоб, Робер (Verfahren zur Herstellung von racemischen und optisch aktiven threo-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-(4'-nitrophenyl)-oxazolinen-(2). Jacob Robert Michel, Robert Jaques Georges) [Parke, Davis and Co.]. Пат. ГФР 898900, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 35, 7930 (нем.)]

Трео-2-дихлорацетиламино-1-(4'-нитрофенил)-1-хлор-3-ацилоксипропан (I), по оптич. конфигурации соответствующий получаемому продукту, обрабатывают разб. р-ром NaOH или KOH, причем р-ция проводится преимущественно в органич. р-рителе, способном смешиваться с водой; после прибавления водн. р-ра щелочи реакционную смесь оставляют стоять при 20°, пока р-ция окончится; применяют такой I, в котором ацильный остаток является карбоксиэтильной группой. Растворяют DL-*трео*-1-(4'-нитрофенил)-1-хлор-2-дихлорацетиламино-3-ацетоксипропан(II) в спирте и смешивают на холоду с р-ром NaOH, нейтрализуют и выливают в воду; получают DL-*трео*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-(4'-нитрофенил)-оксазолин-(2) (III), т. пл. 127—128°. Аналогично получают из D-соединения II D-соединение III с т. пл. 134°; лекарственные препараты. Л. Ф.

5048 П. Получение медных соединений тиосемикарбазонов. Кун, Циллике н (Preparation of copper compounds of thiosemicarbazones. Kuhn Richard, Zilliken Friedrich) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2695911, 30.11.54

Содержащие медь соединения тиосемикарбазона (I) бензальдегида, в котором пара-положение замещено на метокси- или ацетаминогруппу, получают взаимодействием р-ра I в низкомолекулярном, кислородсодержащем инертном органич. р-рителе, с аммиачным р-ром Cu-соли при т-ре от ~20° до т-ры кипения р-ра, с последующим отфильтровыванием полученного соединения меди. Л. М.

5049 П. Метод получения 3-окси-N-метилморфинанов. Хенекка (Verfahren zur Herstellung von 3-Oxy-N-methylmorphinanen. Henecka Hans) [Farbenfabriken Bayer Akt-Ges.]. Пат. ГФР 940176, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 27, 8404 (нем.)]

Прибавляют р-р 25 *г* циклогексен-1-ил-этиламина (I) в 200 *мл* 1 н. HCl (доведя водой до 500 *мл*) к р-ру 50 *г* бисульфитного производного *п*-метоксифенилацетальдегида (II) в 500 *мл* воды, нагревают при помешивании на водяной бане до 80—90°, прибавляют после 1,5 час. и 30 час. по 20 *мл* 1 н. HCl (устойчивое pH р-ра ~3—4), осветляют после 45 час. нагревания встряхиванием с эфиром, выделяют основание при помощи р-ра K_2CO_3, извлекают эфиром, промывают водой, осветляют встряхиванием с насыщен. р-ром NaCl и получают после упарки и кристаллизации из CH_3COOH 10—15 *г* 1-*п*-метоксибензил-10-оксидекагидроизохинолина (III), т. пл. 152°. Далее метилируют, напр., восстановлением в р-ре CH_3OH в присутствии 1,1 моля 30%-ного CH_2O со скелетным никелевым катализатором в 1-*п*-метоксибензил-N-метил-10-оксидекагидроизохинолин (IV), масло, т. кип. 160—165°/0,01 *мм*. Растворяют 20 *г* этого соединения в 200 *мл* HBr, кипятят 6 час. и избыток HBr отгоняют при 60°/12 *мм*. Растворяют остаток в небольшом кол-ве CH_3OH, разбавляют водой, осаждают NH_3, извлекают эфиром, упаривают, кипятят с небольшим к-вом CH_3OH и получают 30—40% (считая на IV) 3-окси-N-метилморфинана (V), т. пл. 251—253° (из CH_3OH). 3-метоксисоединение, т. пл. 81—83°, хлоргидрат, т. пл. 245—247°; 3-ацетоксисоединение, т. кип. 145°/0,01 *мм*. Из метанольного маточника V получают при помощи фракционной кристаллизации эпимерный по C_{14} V, т. пл. 198—200°; метиловый эфир, т. пл. 97—99°. Если вместо I исходить из соответствующего 4-метилсоединения, то получают 1-(*п*-метоксибензил)-7-метил-10-оксидекагидроизохинолин, т. пл. 148° (из этилацетата); N-метилпроизводное, т. пл. 104° (из эф.-петр. эф.), дающее с HBr 3-окси-N-7-диметилморфинан, т. пл. 233—243°. Приведены ф-лы схемы процесса. Конечные в-ва являются болеутоляющими средствами. Л. Ф.

5050 П. Композиция с курареподобной активностью. Кастильо, Филлипс (Curarizing composition. Castillo Julio C., Phillips Arthur P.) [Burroughs Wellcome and Co.]. Пат. США 2653898, 29.09.53

В состав лечебной смеси входит в-во (I), обладающее курареподобной активностью и имеющее ф-лу $[RR'N^+CH_2CH_2OOCCH_2]_2 2x^-$, где R и R' — метил, этил; x-анион нетоксичной к-ты и в-во (II), увеличивающее срок действия I. В-во II принадлежит к группе соединений, имеющих строение $R'R''NCH_2CH_2NHCO(CH_2)_n CONHCH_2CH_2NR'R''$ или $R'R''N^+CH_2CH_2NHCO(CH_2)_n CONHCH_2CH_2N^+ R'R''R'''2x^-$, где R' и R'' — метил или этил, а NR'R'' — пирролидин; R''' — метил, этил, бензил или H, X^- — анион нетоксичной к-ты; *n* — от 1 до 8. Л. М.

5051 П. Способ получения нейтральных или слабокислых растворов замещенных ксантинов. Вейсенбургер, Сабо (Verfahren zur Herstellung neutraler oder schwach saurer Lösungen von substituierten Xanthinen. Weissenburger Helmut, Szabo Ladislaus) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ГДР 7790, 26.07.54

Для получения нейтр. или слабокислых р-ров замещ. ксантинов (I) (теофиллин) применяют способ одновременного растворения I и сульфосалициловой к-ты или ее солей со щел. и щел.-зем. металлами или органич. основаниями (этилендиамином, диэтаноламином), а также с их смесями. Повышение растворимости I вызывается также солями никотиновой к-ты и амидом ее. Напр. 20 *г* теофиллина и 70 *г* нейтр. сульфосалицилата Na растворяют при нагревании в 150 *мл* дистилл. воды и полученный р-р доводят до 250 *мл* добавлением дистилл. воды. В полученные р-ры могут быть введены также другие терапевтически ценные в-ва, напр. глюкоза, или в-ва, плохо растворимые в дистилл. воде (сердечные глюкозиды). В. Ш.

5052 П. Очистка витаминных препаратов (Purification of vitamin preparations) [C. Pfizer and Co., Inc.]. Англ. пат. 699384 4.11.53; бельг. пат. 505771, 30.01.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 3990 (нем.)]

Патентуется способ очистки р-ров витамина B_{12} (I) основными ионообменными смолами (II), содержащими амино-, гуанидино- или четвертичную аминогруппу. II предварительно обрабатывают водн. щел. р-ром и им адсорбируют примеси, I вымывают чистой водой, pH элюата доводят до 7 с помощью уксусной к-ты и лиофилизируют. Л. М.

5053 П. Витамин B_2. Судзуки (Vitamin B_2. Suzuki Hikomasa). Япон. пат. 2646, 10.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 11, 6657 (англ.)]

Культура, образующая витамин B_2 (I) содержащая сахара и азотистые питательные в-ва, снабжается стерильным воздухом до образования нестойкой комбинации I с белком. Последний отделяют в стерильных условиях нагреванием и охлаждением фильтрата. Из 5 *т* жидкой культуральной среды получают 100 *г* кристаллич. I и 100 *л* концентрата I, содержавшего 1—2,5 *мг/мл* I. Л. М.

5054 П. Метод производства стойких препаратов витаминов группы B_{12} (Process for the manufacture of stable preparations of vitamins of the B_{12} group) [Naamlooze Vennootschap Organon]. Англ. пат. 692968, 17.06.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 463 (англ.)]

Препараты витамина B_{12} (I) стабилизуются прибавлением HCN или ее соли (не более 1 моля на 1 моль I) при pH 5—7, без риска вызвать отравление. Так, pH экстракта печени (1 *л*), содержащего 10,0 γ I в 1 мл, доводят до 5—6, затем приводят во взаимодействие с 5 *мг* KCN, пропускают через фильтр Зейтца и ампулируют. После 4-месячного хранения в темноте при 52°, продукт в ампулах содержит 9,3 γ I в 1 *мл* по сравнению с~1,0 γ I без обработки KCN. Л. М.

5055 П. Очистка витамина B_{12} эфирами кислот. Мак-Кормик, Маллер (Vitamin B_{12} purification using acid esters. McCormick J. Robert D., Muller Siegfried A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 492952, 19.05.53

Для очистки в-ва, обладающего активностью витамина B_{12}, применяют экстракцию среды, содержащей витамин B_{12} при т-ре между 0° и 100° полуэфиром дикарбоновой к-ты, содержащей не больше 8 атомов C, и спирта, содержащего не больше 6 атомов C. В качестве полуэфира были использованы монометиловый эфир адипиновой к-ты, монобутиловый эфир тетрахлорфталевой к-ты и моноэфир малеиновой к-ты и метилизобутилкарбинола. Л. М.

5056 П. Синтез 2'-фосфата пантотеновой кислоты. Баддили, Тейн (Synthesis of pantothenic acid-2' phosphate. Baddiley J., Thain E. M.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 695483, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 449 (англ.)]

2'-Фосфат пантотеновой к-ты (I), применяющийся при лечении кишечного тракта, получают нагреванием пантолактона-2-фосфата (II) с бензиловым или алкиловым эфиром β-аланина при ~100°. II получают из 2-диарилфосфата пантолактона. Напр., 8,5 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$ постепенно прибавляют при 0° и перемешивании к 4 *г* пантолактона в 40 *мл* C_5H_5N, выдерживают 1 час при 0°, затем 12 час. ~15°, прибавляют 10 *мл* H_2O. Водн. р-р выпаривают в вакууме не выше 45°, остаток растворяют в 60 *мл* $CHCl_3$, р-р последовательно промывают разб. H_2SO_4, р-ром $NaHCO_3$,H_2O и выпаривают в вакууме. При кристаллизации сиропообразного остатка из бензина получают 10 *г* 2-дифенилфосфата пантолактона (дифенилфосфат 3,3-диметилбутиро-γ-лактона), т. пл. 70°; 11 *г* последнего в 200 *мл* CH_3COOH восстанавливают H_2 над PtO_2, получают II, т. пл. 130—140°, 3,8 *г* которого нагревают с 12,8 *г* свежеприготовленного бензилового эфира β-аланина 6 час. при 100° в отсутствие влаги и CO_2. Образуется I, который выделяют посредством солеобразования: охлажд. реакционную смесь растворяют в 50 *г* H_2O, прибавляют 60 *мл* 0,34 н. $Ba(OH)_2$ (III), выпаривают до малого объема и осаждают 150 *мл* спирта. Осадок Ва-соли (IV) отделяют, дважды промывают спиртом, затем эфиром и сушат при 100°. Добавочное кол-во IV получают при прибавлении к маточному р-ру еще 60 *мл* III. Р-р IV в 60 *мл* H_2O обрабатывают CO_2, отфильтровывают от нерастворимых загрязнений и разбавляют спиртом. Выпавший осадок (6,9 *г*, 75%) промывают и сушат как описано выше. 5,7 *г* растворяют в 100 *мл* H_2O, обрабатывают H_2SO_4, фильтрат разбавляют 100 *мл* спирта и восстанавливают H_2 над PdO при ~20°. После отделения катализатора р-р обрабатывают III до pH 8, выпаривают при ~40° в вакууме, разбавляют 150 *мл* спирта, осадок IV растворяют в 50 *мл* H_2O, профильтровывают, снова разбавляют спиртом, выпавший снова осадок IV подвергают описанной обработке и получают чистый I. О. М.

5057 П. Способ очистки дегидрохолевой кислоты. Пулан, Кирххофер, Готье (Process of purifying dehydrocholic acid. Poulenc Pierre, Kirchhoffer Georges Marie Emile Aloys, Gauthier Bernard) [Chimia et Atomistique]. Канад. пат. 495532, 25.08.53

Дегидрохолевую к-ту (I) растворяют в водн. р-ре щелочи, добавляют галоидалкил ($CHCl_3$, дихлорэтан или C_2H_5Br). Продукт присоединения галоидалкила к дегидрохолевой к-те выделяют, разлагают избытком горячей воды и получают в чистом виде I подкислением. А. Е.

5058 П. Способ получения 17 α-окси-20-кетостероидов. Оливето, Хершберг (Process for preparing 17 α-hydroxy-20-ketosteroids. Oliveto Eugene P., Hershberg Emanuel B.) [Schering Corp.]. Пат. США 2677695, 4.05.54

Для получения насыщ. 10, 13-диметил-17-оксистероидов на енольный эфир 10,13-диметил-20-кетостероида действуют перкислотой в смешанной реакционной среде, состоящей из нейтр. р-рителя стероида и второго р-рителя, лишь частично смешивающегося с первым, напр. воды, с последующим выделением из смеси 17-оксистероида. О. М.

5059 П. Способ получения 17,20-оксикетонов ряда прегнана и новые соединения данного ряда. Мишер, Шмидлин (Process for the preparation of 17,20-hydroxyketones of the pregnane series and new and useful compounds of the said series. Miescher Karl, Schmidlin Julius) [Ciba Pharmaceutical Products Inc.]. Пат. США 2668816, 9.02.54

Патентуется способ получения 17,20-оксикетона (I) ряда прегнана, основанный на обработке прегнена, имеющего группу $CH—CH_2X$ в положении 17 (x — свободный, этерифицированный или эстерифицированный гидроксил), четырехокисью осмия и H_2O_2, перекисью алкила или перкислотой, с последующим выделением образовавшегося I из реакционной смеси. Л. М.

5060 П. Получение 21-иод-Δ^5-прегненол-3-он-20. Эрленбах, Зиглиц (Manufacture of 21-iodo-pregnene-(5)-ol-(3)-one-(20). Erlenbach M., Sieglitz A.). Англ. пат. 700344, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 451 (англ.)]

Способ получения 21-иод-Δ^5-прегненол-3-она-20 (I), основанный на том, что щел. соль Δ^5-прегненол-3-он-20-щавелевой к-ты-21 (II) или ее эфир обрабатывают при ~ —30°—0° иодом в нейтр. органич. р-рителе, смешивающемся с водой; образовавшийся продукт осаждают щел. р-ром электролита; Na-соль этилового эфира II нагревают 1 час с кипящим р-ром KOH в C_2H_5OH и загустевшую массу, охлажд. смесью льда с солью, обрабатывают приливаемой по каплям охлажд. смесью CH_3OH и J. Полученный прозрачный р-р выливают в охлажд. водн. р-р NaCl и прибавляют водн. р-р KOH. Выделяется I, т. пл. 153° (с разлож.). Л. М.

5061 П. Метод получения Δ^{16}-20-кетопрегненов. Джулиан, Карпел (Procedure for the preparation of Δ^{16}-20-keto-pregnenes. Julian Percy L., Karpel William J.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2671794, 9.03.54

Для получения Δ^{16}-20-кетопрегненов нагревают циклопентан-10,13-диметил-17,21,21-трибром-20-кето-поли-

гидрофенантрен с иодистой солью щел. металла в лед. уксусной к-те, чтобы заместить 2 атома Br, связанные с атомом C в положении 21, водородом и образовать 16—17-двойную связь в ядре полигидрофенантрена. Л. М.

5062 П. Способ получения соединения ряда андростена (Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Androstenreihe) [Ciba Aktiengesellschaft]. Швейц. пат. 287861, 16.04.53 [Chimia, 1953, 7, № 6, 144 (нем.)]

Для получения Δ^5-3-окси-17-ацетоксиандростена окисляют Δ^5-3-окси-20-кето-прегнена ароматич. перкислотой при т-ре ниже 15°, защищая двойную связь и применяя кислый катализатор. Л. М.

5063 П. Связанные четвертичными аммониевыми солями эстрогены и их приготовление (Conjugated oestrogenic quaternary ammonium salts and their preparation) [Ayerst, McKenna and Harrison, Ltd]. Англ. пат. 696274, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 452 (англ.)]

Обрабатывают мочу беременных кобылиц водн. р-ром *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-феноксиэтоксиэтилдиметилбензиламмоний-хлорида, связывающим эстрогены, содержащиеся в исходном материале. Отделенный центрифугированием осадок содержит 90% эстрогенной активности мочи. И. С.

5064 П. Метод получения 21-альдегидов циклопентанополигидрофенантренового ряда. Р е й х ш т е й н (Verfahren zur Herstellung von 21-Aldehyden der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. R e i c h s t e i n T a d e u s) [Schering A.-G.]. Пат. ГФР 885706, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 31, 7008 (нем.)]

21-галогенпрегнаны обрабатывают третичными основаниями, образовавшиеся четвертичные аммониевые соединения смешивают с ароматич. нитрозосоединениями, особенно в присутствии в-в, связывающих к-ту, и полученные нитроны разлагают к-той по следующей реакционной схеме: Y-$COCH_2X$ + пиридин → Y — $COCH_2NC_5H_5X$ + ONR → Y-COCH = N(= O)—R + + HX + C_5H_5N + к-та → YCOCHO + RNHOH (R — арил, X — галоид, Y — ядро циклопентанополигидрофенантрена). Бром-21-прегненолон, т. пл. 152—154° (получен из диазо-21-прегненолона + HBr) нагревают с пиридином 1/2 часа при 100°, образовавшаяся пиридиниевая соль с *n*-нитрозодиметиланилином в алкоголе и затем с 20%-ной H_2SO_4 превращается в прегнен-5-ол-3-он-20-аль-21, т. пл. 143—144°; хлор-21-прогестерон → пиридинийхлорид → прегнен-4-дион-3,20-аль-21; триоксим, т. пл. 160—170°; озазон, т. пл. 175—177°; диметилацеталь, т. пл. 86—89°; бром-21-прегнадиен-4,17-он-3 (из винилтестостерона по Ружичке и Мюллеру) → пиридиниевое соединение → нитрон, т. пл. 152—155° → прегнадиен-4,17-он-3-аль-21, т. пл. 146—152° (из водн. ацетона); ацетокси-3-прегнадиен-5,20-ол-21 + PBr_3-пиридин → бром-21-ацетокси-3-прегнадиен-5,17 — пиридиниевое соединение → нитрон → ацетокси 3-прегнадиен-5,17-аль-21 иглы, т. пл. 175—183° (из водн. ацетона). Эти соединения оказывают такое же действие, как и гормоны коры надпочечников. Л. Ф.

5065 П. Лечебная культура. П а с к а л (Health promoting culture. P a s c a l e P e t e r P.). Пат. США 2690969, 5.10.54

Способ получения лечебной культуры состоит в тонком измельчении семян клевера, альфальфы, пшеницы, ржи, кукурузы и подсолнуха, прибавлении молока, жира, яиц и $Ca(OH)_2$ и тщательном перемешивании ингредиентов; 2 *г* смеси помещают в 4,5 *л* воды и оставляют стоять 60—90 дней, пока вода не позеленеет и pH среды не станет 6—8. Жидкость отфильтровывают от твердой части и освобождают от запаха. Л. М.

5066 П. Способ получения стимулирующих веществ. Ш ё н х о л ь ц е р, В е с т ф а л ь (Verfahren zur Herstellung von Reizstoffen. S c h ö n h o l z e r G o t t f r i e d, W e s t p h a l O t t o) [A. Wander A.-G.]. Пат. ГФР 890261, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2877 (нем.)]

Способ получения непирогенных раздражающих в-в (I) основан на окислительном распаде бактериальных полисахаридов (экстрактов из бактерий или бактериальных вакцин, в частности *Bact. coli*, *typhosa*, *dysenteriae*) с помощью H_2O_2 в водн. р-ре при 95°, причем в буферном р-ре могут присутствовать каталитически действующие ионы металлов, напр. Fe^{3+}. Прозрачный р-р осаждают смесью спирт-ацетон, осадок промывают спиртом, ацетоном, эфиром и сушат. I применяют в терапии, в частности для стимулирования системы гипофиз—кора надпочечников. Л. М.

5067 П. Способ очистки антибиотиков. П ь е р о т т и (Purification process for antibiotics. P i e r o t t i G i n o J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 500778, 16.03.54

Патентуется способ очистки пенициллина (I), основанный на экстракции его из водн. среды, содержащей помимо I его естественные примеси, смешанным органич. р-рителем (II) при pH среды между 1,5 и 5. Особенность способа состоит в том, что сперва фаза II представляет собой смесь извлекающего II (IIа) с избирательным II (IIб), затем в основном только IIа, причем IIа лучше растворяет I, чем вода, а IIб, в свою очередь, имеет лучшую избирательную растворяющую способность для I, чем IIа. IIа является полярным органич. соединением, нерастворимым в воде, IIб — неполярное органич. соединение, нерастворимое в воде. Водн. р-р с I сперва обрабатывают IIа + IIб; при этом образуются водн. фаза и фаза II; их разделяют, затем вновь водн. р-р приводят во взаимодействие в основном только с IIа, лучше растворяющим I, чем вода, при условии, что IIб обладает более высоким избирательным растворяющим свойством в отношении I, чем IIа. Соотношение IIа и IIб в смешанной фазе II колеблется в пределах 0,05 : 1 и 20 : 1 по объему. В качестве IIа преимущественно используют метилизобутилкетон. Л. М.

5068 П. Выделение окситетрациклина. Э н с м и н г е р, Р е г н а, С т и г, Т и м р е к (Recovery of the antibiotic oxytetracycline. E n s m i n g e r S t a n l e y W., R e g n a P e t e r P., S t i e g W i l l i a m E., T i m r e c k A l b e r t E.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 504172, 6.07.54

Патентуется выделение окситетрациклина (I) в твердом очищ. виде из р-ров путем осаждения при pH 7—10 в виде комплексной соли металлов группы Ca, Sr, Ba и группы Mg, Zn, Be, Cd, Hg. Выделение очищ. концентрата I из культуральной жидкости, содержащей I ~600 γ/*мл*, производится прибавлением Ba^{+2} при pH 8—9, который осаждает смешанную соль Ba и Ca, Mg, нормально содержащихся в культуральной жидкости. О. М.

5069 П. Способ получения хлортетрациклина. Г у д м а н (Process for production of chlortetracycline. G o o d m a n J o s e p h J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499649, 2.02.54

Способ получения хлортетрациклина (I) основан на приготовлении питательной среды, содержащей 13,3 — 80‰ растворенного крахмала (II), $CaCO_3$, источник органич. N, ионы NH_4 и неорганич. соединений; в эту среду вводят культуру *S. aureofaciens*, которая растет и развивается на ней. Предусмотрена также стадия в процессе получения I, основанная на использовании 30—60‰ II в ферментационной среде, для чего концентрат, содержащий 120—240‰ II, нагревают и стерильно разбавляют до конц-ии 30—60‰, заражают культурой *S. aureofaciens* и дают возможность процессу ферментации протекать в р-ре до образования в нем требуемого кол-ва I. Л. М.

5070 П. Метод получения стрептомицина (Process for production of streptomycin) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 698770, 21.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 466 (англ.)]

Стрептомицин (I) получают с лучшим выходом при 27—29° (28,5°) в условиях глубинной аэрированной ферментации при перемешивании и pH ~ 7 (6,5—6,6) в присутствии нового вида *Streptomyces griseus*, белого мутанта (Dulaney Z-38). Питательную среду, содержащую глюкозу (1), энзиматический препарат казеина (1), NaCl (1) и мясной экстракт (0,6%) заражают спорами культуры *S. griseus*, штамм Z-38, и через 48 час. при 28° полученная культура переносится в питательную среду (40 *мл*), содержащую глюкозу (2,5), соевую муку (4), NaCl (0,25) и высушенную барду (0,5%). Затем смесь подвергают инкубации в течение 5 дней при 28° на вращающейся болтушке (220 об/мин). В результате получают среду, содержащую 2000 γ/*мл* I (по сравнению с 635 γ/*мл* I, когда ферментацию ведут в присутствии *S. griseus*, штамм L-118, полученного культивированием спор, воздействием на них УФ-светом λ 2537 А, и последующими генерациями, путем последовательного воздействия рентгеновскими и УФ-лучами). Л. М.

5071 П. Способ получения дигидрострептомицина (Process for producing a dihydrostreptomycin) [Squibb and Sons E. R.]. Англ. пат. 695391, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 1, 44—45 (англ.)]

Дигидрострептомицин (I) получается с хорошим выходом электролитич. восстановлением стрептомицина при 20—40° (6—110 *в* и 0,5—15 *а*) в среде водн. 0,5—80%-ной H_2SO_4 (напр., 33%-ной). Анод отделен от катода полупроницаемой мембраной, напр. из неглазурованного фарфора, тонкой сосновой пластинки, спец. корундовых фильтров; катод — Pb, Pt или C. Напр. в ячейку, имеющую свинцовый анод (с примесью 2% Sb), погруженный в 0,5%-ную H_2SO_4 и пористую корундовую диафрагму, помещают 25%-ный р-р хлоргидрата стрептомицина, который подвергают электролизу при 6 *в* и 2 *а* на *см*² при 20—30° в течение 6 час., поддерживая pH католита при 7 прибавлением по каплям разб. H_2SO_4. Полученный после электролиза р-р высушивают в замороженном состоянии и получают сульфат I с 74% выходом и активностью 756 *ед/мг*. О. М.

5072 П. Эритромицин, его соли и способ получения. Банч, Мак-Гуайр (Erythromycin, its salts, and method of preparation. Bunch Robert L., McGuire James M.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2653899, 29.09.53

Патентуется антибиотик эритромицин (I) и его соли; I представляет собой азотистое основание, имеющее мол. в. ~754 ± 7, определенный способом титрования; pK'α 8,7 при титровании в водн. р-ре диметилформамида (2 : 1, по объему) и в 3,14% р-ре хлф (вес/объем); I имеет нижеследующие полосы поглощения в ИК-части спектра в пределах от 2,4 и до 12,0 μ: 2,82; 3,32; 5,77; 5,91; 6,86; 7,13; 7,25; 7,42; 7,78; 8,02; 8,54; 8,98; 9,16; 9,32; 9,49; 9,86; 10,23; 10,42; 10,9; 11,17; 11,55 и 11,9. Л. М.

5073 П. Способ производства полимиксина. Браун (Method for the manufacture of polymyxin. Brown Annie M.) [The Wellcome Foundation Ltd]. Канад. пат. 495473, 18.08.53

Патентуется способ выделения полимиксина (I) из культуральной жидкости для микроорганизма *Bacillus Aerosporus* Greer и *B. polymyxa* (Prazmowski) Migula путем нагревания этой среды при pH ниже 6, фильтрования ее, обработки активированным углем для удаления из нее растворенных смолистых примесей, повышения pH до >6,0, адсорбции I активированным углем и выделения из него I в кислой среде обработкой угля подходящим для I р-рителем. В частности, нагревают культуральную среду при 80° в течение 30 мин. с HCl, составляющей 2% веса смеси и имевшей первоначальную крепость 40% по весу. Л. М.

5074 П. Способ получения D-*трео*-1-(4'-нитрофенил)-2-дихлорацетамино-1,3-пропандиола (Fremgangsmade til fremstilling af d-treo-1-p-nitrofenyl-2-dikloracetamido-1,3-propandiol) [Parke, Davis and Co.]. Дат. пат. 76674, 16.11.53

Способ получения D-*трео*-1-(4'-нитрофенил)-2-дихлорацетамино-1,3-пропандиола (I), отличающийся тем, что L-*трео*-β-(4'-нитрофенил) серин-алкиловый эфир (II) ацетилируют ангидридом или хлорангидридом дихлоруксусной (III) к-ты в L-*трео*-N-дихлорацетамино-β-(4'-нитрофенил) сериналкиловый эфир (IV) и восстанавливают последний в I боргидридом Li. Растворяют 22 ч. II в виде этилового эфира в 220 ч. CH_2Cl_2, ацетилируют 4 ч. III в 30 ч. CH_2Cl_2. После окончания р-ции р-р промывают водой, добавляют до помутнения петр. эфир и отделяют 12,7 ч. IV, т. пл. 110—112° (из петр. эф. + CH_2Cl_2), $[\alpha]_D^{19}$ IV +15,45° (C=2,046 в CH_3OH). 10 ч. IV в 100 ч. абс. тетрагидрофурана охлаждают до 0° и добавляют 0,62 ч. боргидрида Li и перемешивают 17 час. при 20°. После отгонки р-рителя к остатку прибавляют 40 ч. 3 н-CH_3COOH и 200 ч. воды, обесцвечивают углем и упаривают; получают 4,35 ч. I (хлорамфеникола). К. Г.

5075 П. Способ получения труднорастворимой в воде кристаллической соли пенициллина. Хильтман, Аухаген, Бауэр (Verfahren zur Herstellung eines in Wasser schwer löslichen kristallisierten Penicillinsalzes. Hiltmann Rudolf, Auhagen Ernst, Bauer Klaus) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 880303, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8151 (нем.)]

Труднорастворимая в воде соль пенициллина (I) получается р-цией I с 3-*н*-бутокси-N-изобутилбензиламином (II) в воде; т. пл. 76—78°, $[\alpha]_D^{20}$ + 111,4°; II получают конденсацией 3-*н*-бутоксибензальдегида (т. кип. 120°/3 *мм*) с изобутиламином и каталитич. гидрированием азометинового соединения. Основание имеет т. кип. 136—138°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 124—126°. Препарат обладает пролонгирующим и местноанестезирующим действием. Л. М.

5076 П. Метод получения седативных средств. Такино (Process for the manufacture of nerve sedatives. Masuichi Takino M.). Англ. пат. 697351 23.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 464 (англ.)]

Для получения р-ра, содержащего продукт, обладающий успокаивающим действием на всю периферическую нервную систему, органы или ткани (кожа, мозг, мышцы, легкие, почки, яичник), животных (коров, телят и др.) заражают коровьей оспой, затем через 3—10 дней диспергируют (после измельчения) в водн. р-ре (физиологич. р-ре, H_2O, или водн. р-ре глицерина). Дисперсию (после двукратного вымораживания и нагревания до 15—20°) обрабатывают для удаления термокоагулирующего белка (нагреванием в течение 1 часа при 100°), кислотнокоагулирующего белка (напр., добавлением HCl до pH 5) и остаточного белка (фильтрованием через асбест, обработанный Na_2SiO_3 и $MgSO_4$). Полученный прозрачный р-р содержит активный продукт, лишенный белков, жиров и вирусов, применяют для лечения астмы, язвы желудка, рвоты беременных и др. Описан метод выделения указанного продукта из полученного раствора. Л. М.

5077 П. Способ получения водных растворов азулена со стойкой окраской. Кольштедт, Лидтке (Verfahren zur Herstellung farbstabiler wäßriger Azulenlösungen. Kohlstaedt Erwin, Liedtke Karl-Heinz) [Chemiewerk Homburg A.-G.].

Пат. ГФР 876309, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7877 (нем.)]

Для получения водн. р-ров азулена стойкой окраски к ним добавляют небольшие кол-ва метионина (I), I-амида, тиомочевины, 2,3-дитиолпропанола (II). Напр. 6 *г* *l*-ментоксиуксусной к-ты, 1,5 *г* монолаурата полиоксиэтилена и 3,4 *г* триэтаноламина растворяют в 15 *мл* воды; затем растворяют 0,3 *г* II и 0,1 *г* хамазулена и прибавляют воды до 100 *мл*. Р-р сохраняет синюю окраску. Л. М.

5078 П. Композиция из солей адениловой кислоты и желатины. Харвилл (Adenylic acid salts gelatin composition. Harwill Edward K.) [Ernst Bischoff Co.]. Пат. США 2653901, 29.09.53

Для получения композиции, обладающей свойством продлевать терапевтич. действие препарата адениловой к-ты (I) в организме, смесь I и одноосновной металлич. соли I растворяют в водн. медленно всасываемом р-рителе (II), содержащем желатину и обладающем pH 5—5,5. II имеет твердую консистенцию при нормальной т-ре тела. Л. М.

5079 П. Способ получения пригодных для инъекций водных эмульсий нерастворимых гормональных препаратов (Fremgangsmåde til fremstilling af til injektion bestemte vandige emulsioner af lidet eller ikke i vand opløselige laegemidler med hormonvirkning) [N.V. Organon]. Дат. пат. 76572, 26.10.53

Способ получения водн. эмульсий нерастворимых гормональных препаратов (ГП), в которых дисперсная фаза состоит из р-ра ГП в органич. р-рителе, отличается тем, что ГП растворяют в органич. р-рителе и эмульгируют в воде или водн. р-ре органич. р-рителя. Дисперсная фаза состоит из насыщ. р-ра ГП в органич. р-рителе, а диспергирующая фаза из водн. насыщ. р-ра органич. р-рителя. При разбавлении водой ГП выпадает из р-ра. В качестве органич. р-рителя применяют бензиловый спирт, тимол, ментол. Эмульгаторами служат полиоксиалкиленовые производные гекситового эфира высшей жирной к-ты, Na-соль алкилсерной к-ты, триэтаноламинказеинат и др. Пример: 25 *мг* прогестерона растворяют в 50 *мг* бензилового спирта, добавляют 10 *мг* Na-алкилсульфата или триэтаноламинказеината и доводят до 1 *мл* 50%-ным р-ром глюкозы, насыщенным бензиловым спиртом. К. Г.

5080 П. Получение эмульсий вода в масле, содержащих соли. Даймлер (Herstellung von salzhaltigen Wasser-Öl-Emulsionen. Daimler Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 897246, 19.11.53 [Chem. Zbl, 1954, **125**, № 15, 3297 (нем.)]

Способ получения содержащих соль водно-масляных эмульсий (I) основан на тщательном смешении конц. насыщ. или пересыщ. водн. р-ров солей с маслами, содержащими ароматич. ядра с алифатич. замещающими группами. Таким способом получают I из кумаронового смоляного масла или дидодецилбензола и водн. р-ров Na_3AsO_3, $NaHSO_3$, $NaHSO_4$, $NaNO_2$ или NaF. Эти I применяют при приготовлении мазей для ветеринарно-медицинских целей, консервирующих и гербицидных средств для дерева. Л. М.

5081 П. Способ получения синтетических антикоагулянтов. Моррен (Procédé de préparation d'un anticoagulant de synthèse. Morren H). Франц. пат. 1056772, 2.03.54 [Prod. pharmac., 1954, 9, № 8, 454 (франц.)]

Синтетический антикоагулянт состоит из альгиновой к-ты, образующей эфиры с H_2SO_4. Перед введением остатков H_2SO_4 альгиновую к-ту подвергают частичному гидролизу; частично гидролизованная альгиновая к-та после введения групп-SO_3H образует водорастворимый продукт путем солеобразования. О. С.

2 П. Предохранение легко окисляющихся веществ (Preservation of oxygen-sensitive substances) [Deltafor N. V.]. Австрал. пат. 151775, 25.06.53

Патентуется способ приготовления препаратов, содержащих легкоокисляющиеся в-ва, в частности витамины или гормоны, основанный на том, что эти в-ва для предохранения от окисления помещают в капсули из твердых жирных соединений или восков, или тех и других вместе; снижают водоотталкивающие свойства поверхности из этого материала смешением последнего с в-вами, обладающими способностью снижать водоотталкивающие свойства жирных компонентов и восков, напр., с водн. р-ром алкилцеллюлозы. После высушивания препарату придают, по потребности, форму гранул, пилюль или таблеток. Л. М.

5083 П. Консервирующие средства. Хентрих, Кайзер (Konservierungsmittel. Hentrich Winfried, Kaiser Wilh. Jakob) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 881247, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8154 (нем.)]

В качестве консервирующих средств, в частности для фармацевтич. препаратов, используют водорастворимые соли алкиларилкетонов общей ф-лы R·CO·Ar·OH, где R — алифатич. углеводородный остаток, который содержит не больше 4 атомов С и может иметь заместитель, Ar — ароматич. углеводородный остаток, преимущественно остаток бензола, который также может иметь замещающие группы; применяют, напр. Na- или K-соль метил-4-оксифенилкетона. Л. М.

5084 П. Моющие композиции, обладающие антибактериальными свойствами. Липсиц (Cleansing compositions having antibacterial properties. Lipsitz Paul) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2692862, 26.10.54

Патентуется моющая композиция, в состав которой входит мыло и в-во с антибактериальной активностью ф-лы: R'R''NC(=S)SN = Z, где R' и R'' — алкильные группы, содержащие каждая не больше 2 атомов С, а N = Z представляет собой NH_2 или первичный и вторичный алкиламин, имеющий не больше 4 атомов С в каждом алкильном радикале, морфолин и пиперидин. Л. М.

5085 П. Формальдегид (Formaldehyde) [Foromycen Etablissement]. Австрал. пат. 153931, 19.11.53

Способ получения бактерицидных препаратов формальдегида, не отверждающих и не дубящих эпидермиса, а также не способствующих его распаду, отличается тем, что водн. р-р, суспензию или пасту в-в, выделяющих CH_2O, нагревают в присутствии силиката Al, или каолина и кварцевого песка, и собирают отгон. Н. С.

См. также: Синтетич. соед. 3010, 3824, 3825, 3891, 3898, 3902, 3912—3914, 3916—3919, 3922—3924, 3932, 3934, 4230, 4231; 1866—1868Бх, 1887Бх, 1939Бх. Природные в-ва 3813, 3991, 4235—4243; 994Бх, 1006Бх, 1146Бх, 1149Бх, 1183Бх, 1186Бх, 1223Бх, 1233Бх, 1253—1258Бх, 1300Бх, 1306Бх, 1391—1394Бх, 1396Бх, 1406Бх, 1609Бх, 1686Бх, 1690Бх, 1765Бх.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

5086. О взаимодействии поливинилового спирта с бихроматом аммония в пленках под действием света. Лосев И. П., Федотова О. Я., Венкова Е. С., Полиграф. произ-во, 1954, № 3, 12—14

Светочувствительные слои с поливиниловым спиртом (I) и бихроматом аммония (II) представляют интерес для фоторепродукционных процессов. Проведено исследование взаимодействия I с II под действием света. 7%-ный водн. р-р I, полученного кислотным гидролизом, содержащий

4% **II** (от веса **I**), наносили на пластинки, слой высушивали при 40° в темноте и облучали светом от лампы 2 *квт* на расстоянии 80 *см* в течение 6 мин. Экспонированный слой освобождали от непрореагировавшего II путем диализа в течение 30 суток при периодич. смене дистилл. воды. Анализ показал наличие в воде 6-валентного Cr и низкомолекулярных фракций **I**. После диализа слой имел изумрудный цвет, что указывает на восстановление в нем 6-валентного Cr до 3-валентного. Кол-ва хрома в пересчете на $Cr(OH)_3$ (**III**), определенные анализом и по результатам диализа, близки и составляют, соответственно, 2,54 и 2,4%. В р-циях между **I** и **II** происходит восстановление **II**: $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2H_2O \xrightarrow{6e} 2Cr(OH)_3 + 2NH_3 + 3O$. Слой после диализа содержит хроморганич. соединение, в котором хром 3-валентен. Возможно, что образуются сложные эфирные связи между **III** и гидроксильными группами **I**, что подтверждается увеличением коэфф. омыления и снижением ацетильного числа **I** в результате р-ции. Под влиянием **II** происходит также окисление **I**, сопровождающееся частичной деструкцией слоя. Увеличение экспозиции, как и увеличение содержания **II**, повышает водоустойчивость слоя. Однако даже при многочасовом облучении слои не теряют способности к набуханию. Слои из **I**, подвергнутого щел. гидролизу, набухают больше, чем в случае кислотного гидролиза. С. Б.

5087. **Сенсибилизация, гиперсенсибилизация и десенсибилизация негативных материалов. Убертис-Бокка** (Sensibilizzazione, ipersensibilizzazione e desensibilizzazione del materiale negativo. Ubertis Bocca Bernardino), Progr. fotogr., 1955, **62**, febbr., 59—65 (итал.)

В краткой форме излагается сущность и описываются способы проведения названных процессов. Приводится рецептура р-ров для хим. латенсификации (усиления скрытого изображения) посредством SO_2, H_2O_2, солей золота, гидразина, гидроксиламина; рецептура р-ров феносафранина, пинакриптола зеленого и желтого для десенсибилизации фотоматериалов. К. М.

5088 П. **Фотографическая пленка. Бойд, Кэрнс, Бамп** (Photographic film. Boyd Thomas, Cairns Robert E., Bump Charles Kilbourne) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2676102, 20.04.54

Фотопленка состоит из основы, подслоя и нанесенного на него светочувствительного эмульсионного слоя. Подслой состоит из в-ва группы полимеров, получаемых конденсацией мономерных тетраорганич. производных ортотитановой к-ты и ее сополимеров с мономерными органич. силанами. Указанный конденсированный полимер получается при р-ции одного моля указанного мономера с 0,5—1,5 молями воды при медленном ее добавлении и постоянном перемешивании при условии отсутствия влаги. Л. К.

5089 П. **Фотографическая чертежная калька. Смит** (Photographic tracing cloth. Smith Carl F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2670288, 23.02.54

Патентуется фотографич. чертежная калька с улучшенной прозрачностью. Калька состоит из проклеенной основы, расположенных по обеим сторонам основы слоев гидролизованного поливинилацетата, содержащего 27—40% винилацетата, и нитроцеллюлозных слоев, нанесенных на оба поливинилацетатных слоя. На один из нитроцеллюлозных слоев с помощью желатинового промежуточного слоя нанесен галоидосеребряный эмульсионный слой, на второй — ацетилцеллюлозный. С. Б.

5090 П. **Светочувствительный материал для фотохимического процесса. Чокли** (Photochemical process and product. Chalkley Lyman). Пат. США 2676887, 27.04.54

Патентуется светочувствительный материал, содержащий гомог. смесь цианида аминотрифенилметанового красителя с активатором, напр., 1,2- или 1,3-диметоксибензолом, простым эфиром этиленгликоля, эфиром фосфорной к-ты и монооксисоединения, ароматич. первичным или вторичным амином, ароматич. карбинолом или нитрилом, в котором циангруппа связана с группами $>CH-$ или $-CH_2-$. Л. К.

5091 П. **Способ стабилизации водного метабората натрия и содержащих его сухих фотографических проявителей. Хенн, Раш, Крабтри** (Method of stabilizing hydrates of sodium metaborate and single powder photographic developers containing same. Henn Richard W., Rasch Arthur A., Crabtree John I.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2685513, 3.08.54

Способ стабилизации водн. метабората натрия, заключающийся в составлении смеси его с 2,5—10 вес. % хорошо измельченного стабилизатора из группы в-в, в которую входят фталевый ангидрид, борный ангидрид и метаборная к-та. Смесь нагревают 4 часа при 70°. К. М.

5092 П. **Фотографический проявитель с моносульфонатом гидрохинона для получения прямого позитивного изображения. Расселл, Хейст** (Hydroquinone monosulfonate in direct positive photographic developers. Russell Harold D., Haist Grand M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2675318, 13.04.54

Проявляющий р-р для прямого получения позитивного изображения содержит N-метил-*n*-аминофенолсульфат, арилгидразин и по крайней мере гидрохинонсульфонат щел. металла, не имеющий примеси незамещ. гидрохинона. Прямой способ получения позитивного изображения на галоидосеребряном слое заключается в экспонировании слоя, в получении сенситограммы со шкалой интенсивности при времени экспонирования 1/100—1 сек. и проявлении ее в течение 3 мин. при 20° в глубинном проявителе: гидрохинона 15 *г*, монометил-*n*-аминофенолсульфата 15 *г*, Na_2SO_3 50 *г*, KBr 10 *г*, NaOH 25 *г*, $Na_2S_2O_3$ 100 *г*, воды до 1000 *мл*. $D_{макс}$ получается в 5 раз больше $D_{макс}$ одинаково экспонированной сенситограммы, проявленной в течение 4 мин. при 20° в поверхностном проявителе: *n*-оксифенилглицина 10 *г*, соды 100 *г*, воды до 1000 *мл*. В проявляющем р-ре, содержащем N-метил-*n*-аминофенолсульфат, *n*-(β-метилсульфоаминоэтил)-фенилгидразин и гидрохинонмоносульфонат натрия, не имеющий примеси незамещ. гидрохинона, проявляются только неэкспонированные участки галоидосеребряного эмульсионного слоя. Л. К.

5093 П. **Способ нанесения светочувствительных и других слоев фотографических материалов. Гуаньe** (Verfahren zur Herstellung von photographischem lichtempfindlichem oder anderem beschichteten Material. Goigner Edgar). Пат. ГДР 6991, 5.04.54

В качестве смачивающих в-в, вводимых в фотографич. эмульсию и другие р-ры при поливе на подложку, предложены нерастворимые или труднорастворимые в воде в-ва (**I**), содержащие углеводородную цепь не менее чем с 8 атомами С. **I** могут также препятствовать накоплению статич. электричества и осаждению пыли на пленки в киноаппаратуре. Пригодны алифатич. и циклич. соединения, спирты, эфиры, к-ты, сложные эфиры, напр. $C_{10}H_{20}O_2$, $C_{13}H_{27}OH$, $CH_3OC_{12}H_{25}$, $C_6H_4OHC_{12}H_{25}$. Эмульгирование большинства **I**, находящихся в р-ре, проводят в присутствии желатины и небольшого кол-ва эмульгатора. С. Б.

5094 П. **Состав окрашенных слоев сложных эфиров целлюлозы, применяемых в фотографии. Хантер,**

Хойт, Надо (Composition et feuille teintées d'ester cellulosique et leurs aplications, notamment en photographie. Hunter C. S., Hoyt F. W., Nadeau G. F.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1064514, 14.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 717 (франц.)]

Патентуется применение красного моноазокрасителя с двумя фенильными остатками, содержащего ди-(оксиэтил)-амино- или N-этил-N-оксиэтиламиногруппу, и сине-зеленого красителя, напр., 1,4-ди-[*n*-(оксиэтоксиэтоксиэтокси)-фениламино]-5,8-диоксиантрахинона, 1,5-ди-[*n*-(оксиэтоксиэтоксиэтокси)-фениламино]-4,8-диоксиантрахинона или 4-(2′,4′-динитро-6′-сульфоэтиламидофенилазо)-5-окси-1-нафтиламина. Н. С.

5095 П. Способ изготовления и обработки фотографических материалов. Лолейт, Хеббель, Танцен (Verfahren zur Herstellung oder Verarbeitung von photographischen Materialien. Loleit Hans, Hebbel Konrad, Tanzen August). Пат. ГДР 4268, 14.04.54

Патентуется применение в качестве смачивающих в-в смешанных полимеризатов из виниловых производных, напр. винилацетата, и кротоновой к-ты. Смачивающие в-ва вводят в эмульсии при изготовлении однослойных или многослойных фотографич. материалов или в р-ры, применяемые при их обработке. С. Б.

5096 П. Способ стабилизации фотографического изображения. Левинос, Бернер (Photographic stabilization process. Levinos Steven, Burner Willard C.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2696439, 7.12.54

Предложен способ химико-фотографической обработки фотоматериала. Экспонированный галоидосеребряный светочувствительный слой проявляют в практически нейтр. проявляющем р-ре, содержащем солянокислый 2,4-диаминофенол, после чего обрабатывают в р-ре квасцов или кислой соли многоосновной к-ты, который обеспечивает сохранение нейтр. среды в слое, и далее в 1—3%-ном р-ре тиомочевины. С. Б.

5097 П. Способ обработки фонограммы с обращением. Алмер (Method of reversal processing sound tracks. Ulmer Alfred R.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2676101, 20.04.54

Патентуется способ получения фотографич. фонограммы с процессом обращения. Эмульсионный слой освещают со стороны основы таким образом, что эмульсия приобретает способность к проявлению до половины толщины слоя. С противоположной стороны печатают фонограмму при такой экспозиции, чтобы сделать проявляемой эмульсию на второй половине толщины слоя. После проявления слоя и удаления образовавшегося Ag эмульсионный слой снова равномерно освещают и остаточное галоидное серебро полностью проявляют. С. Б.

5098 П. Способ получения фотографических ослабителей и отбеливающе-фиксирующих растворов. Шнейдер, Бродерсен (Verfahren zur Herstellung photographischer Abschwächer und Bleichfixierbäder. Schneider Wilhelm, Brodersen Richard). Пат. ГДР 4497, 12.04.54

Для получения хорошо сохраняющихся ослабителей и отбеливающе-фиксирующих р-ров рекомендуются комплексные соли органич. к-т строения HOOC—R′—X—R″—COOH, где X может быть —C—, O,S,N—R‴; R′, R″, R‴ — углеводородные радикалы, незамещенные или замещенные; вместо R‴ может быть H. К. И. М.

5099 П. Способ повышения сохраняемости окисляющихся обрабатывающих растворов. Шиллинг, Дехио, Рекцигель (Verfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit oxydierbarer photographischer Behandlungsbäder. Schilling Andreas, Dehio Helmut, Reckziegel Erich). Пат. ГДР 6990, 2.04.54

Сохраняемость проявителей, в частности для цветного проявления, повышают прибавлением вместе с гидроксиламином алифатич. азотсодержащих поликарбоновых к-т или их солей, растворимых в воде. Приведена рецептура проявителей. К. И. М.

5100 П. Способ обработки фотоматериалов с отделяемыми эмульсионными слоями. Амбергер, Грамбин (Method of stripping photographic emulsions. Umberger Jacob O., Grumbine Arthur W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 501856, 27.04.54

Предложен способ обработки фотографич. пленки, которая имеет два желатиновых галоидосеребряных слоя, разделенных слоем водорастворимого макромолекулярного ацеталя (I) гидроксилсодержащего полимера. I имеет большое число повторяющихся звеньев —CH_2—CHOH с альдегидом, содержащим придающие растворимость группы —COOZ и —SO_3Z (Z — H или катион, дающий водорастворимую соль) и не имеющим иных заместителей. Экспонированную пленку проявляют, фиксируют и обрабатывают водн. р-ром неорганич. металлсодержащего дубящего в-ва (II), образующего ионы 3- или 4-валентного металла, промывают и высушивают. Ацетальный слой снова переводят в растворимое состояние обработкой водн. р-ром анионного смачивающего в-ва при pH 1,0—4,5. Внешний слой, несущий изображение, приводят в контакт с желатиновым слоем на другой подложке и отделяют от фотографич. пленки. II может быть введено в фиксирующий р-р. В качестве I указан ацеталь Na-*o*-сульфобензальдегида и поливинилового спирта; II — $AlCl_3$. В этом случае в р-р, применяемый для перевода ацетального слоя в растворимое состояние, дополнительно вводят в-во, связывающее ионы Al. С. Б.

5101 П. Проявитель для галоидного серебра, содержащий пленкообразующую пластическую массу и нерастворимое в воде тонкоизмельченное твердое вещество. Ланд (Silver halide developer containing a film-forming plastic and a water insoluble finely comminuted solid substance. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Канад. пат. 502398, 11.05.54

Проявляюще-фиксирующая паста для одноступенного фотографич. процесса с переносом галоидного серебра представляет собой водн. р-р высокополимерного пленкообразующего в-ва, содержащий проявляющие в-ва, щелочь и р-ритель галоидного серебра, а также бесцветное тонкоизмельченное нерастворимое в воде инертное в-во с малым показателем преломления. Назначением его является придание матовой структуры готовому изображению, образовавшемуся в слое пасты в результате восстановления диффундировавших из негатива солей серебра, и повышение крепости и эластичности слоя высохшей пасты. Н. С.

5102 П. Фотографический материал и процесс. Ланд (Photographic product and process. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Канад. пат. 508187, 14.12.54

Особенностью патента является указание на наличие в приемном слое спец. в-в, способных осаждать серебро из растворимых комплексных соединений. Эти в-ва представляют собой субмикроскопич. кристаллы, образующие скопления, оптич. плотность которых настолько мала, что их присутствие не сказывается на качестве изображения. Другой особенностью является наличие в приемном слое в-в кислотного характера, необходимых для нейтр-ции щелочи проявляюще-фиксирующего р-ра. Эти в-ва подбирают таким образом, чтобы скорость нейтр-ции была бы немного меньше скорости

растворения, переноса и восстановления галоидного серебра. Н. С.

5103 П. Фотографический материал. Л а н д (Photographic product. L a n d E d w i n H.) [Polaroid Corp.]. Канад. пат. 508189, 14.12.54

Особенностью фотоматериала является наличие в приемном слое колл. соединений кремния, служащих носителями субмикроскопич. кристаллов в-в, осаждающих серебро из его растворимых комплексов. Н. С.

5104 П. Светочувствительные диазотипные слои (Light-sensitive diazo type layers) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 705565, 17.03.54 [Brit. J. Photogr., 1954, 101, № 4932, 601—602 (англ.)]

В двухкомпонентные диазотипные слои принято вводить хлористый цинк (I) (обычно в виде двойной соли цинка и диазониевого соединения). Присутствие I в слое связано с обесцвечиванием светов отпечатка и уменьшением водоустойчивости изображения. Согласно патенту введение дополнительно к I хлорида или сульфата магния в кол-ве 10—40% общего веса солей Zn и Mg устраняет или сильно снижает эти недостатки. С. Б.

5105 П. Способы получения рельефных матриц на светочувствительных материалах с диазосоединением. Х е ф е р (Photographic methods of preparing relief matrices and diazo containing light-sensitive materials therefor. H e p h e r M.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 711702, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, 766 (англ.)]

Предложен способ получения рельефных матриц для фотомеханич. процессов. Желатиновый слой, содержащий диазосоединение (I), экспонируют и промывают при pH $<2,5$ для удаления экспонированных участков слоя. I имеет общее строение $NRR'—[D—CH_2]_n—D'—NH_2$, где R и R'—H, алкильная или арильная группа; D и D'—*n*-фениленовые радикалы, которые могут содержать алкильные группы; $n=0$ или 1. I может быть производным одного из следующих соединений: *n*-фенилендиамин; N-алкил-, NN-диалкил-, N-арил-*n*-фенилендиамин; 4,4'-диаминодифенилметан и его N-алкил- и NN-диалкилпроизводные. Стеклянную пластинку покрывают 20 *мл/дм²* р-ром, содержащим 5% желатины и 1% хромовых квасцов. Высушенную пластинку обрабатывают в течение 1 мин. р-ром диэтил-*n*-толуилендиамина (10 *г*), конц. HCl (100 *мл*) и $NaNO_2$ (3,3 *г*) в воде (200 *мл*), при 40°. Избыток жидкости с пластинки удаляют, и материал высушивают. После экспонирования отпечаток промывают в проточной воде при 75°, причем экспонированные участки смываются, а неэкспонированные остаются в виде рельефа. С. Б.

5106 П. Фурохиноксалины и тиенохиноксалины в качестве катализаторов при отбеливании красителей в цветной фотографии. М ю л л е р (Furoquinoxalines and thienoquinoxalines as catalysts in dye bleach baths for color photography. M u e l l e r F r i t z W. H.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2669517, 16.02.54

Раствор для отбеливания красителя серебром содержит галоидную соль и к-ту из числа неокисляющих минеральных к-т или растворимых в воде органич. к-т, а также ускоритель с общей ф-лой (I), где A—атом O или S, а Z и Z' — атомы, дополняющие углеродное кольцо до бензола, нафталина, антрацена и аценафтена К. М.

5107 П. Способ изготовления галоидосеребряных эмульсионных слоев цветных однослойных и многослойных фотоматериалов. К а й н р а т (Verfahren zur Herstellung von Halogensilberemulsionsschichten für farbphotographisches Ein-oder Mehrschichtenmaterial. K a i n r a t h) [Dr. C. Schleußner Fotowerke G. m. b. H.]. Пат. ГДР 7125, 21.04.54

Предложено получать недиффундирующие компоненты соединением с помощью длинной алифатич. углеводородной цепи двух или более простых в-в, способных образовывать красители при цветном проявлении. Для образования углеводородной цепи применяют остатки дикарбоновых к-т или алифатич. диамины с числом атомов C более 5, напр. хлорид себациновой к-ты и декаметилендиамин-хлоргидрат. Примеры в-в, способных образовывать красители при цветном проявлении: 1-(4'-аминофенил)-3-(4'-метоксифенил)-, 1-(4'-аминофенил)-3-метил-, 1-(4'-сульфофенил)-3-(3'-аминофенил)- и 1-(3'-аминофенил)-3-метилпиразолоны(5); *м*-аминофенол и аминосалициловая к-та (1,2,3); хлориды салициловой и 1-окси-2-нафтойной к-т; 3-аминобензоилацет-*о*-анизидид и 3-аминобензоилацетанилид-4-карбоновая кислота. С. Б.

5108 П. Способ преимущественного или селективного проявления отдельных слоев многослойных цветных пленок. Ш н е й д е р, Г а н г у и н (Verfahren zur bevorzugten oder selektiven Entwicklung einzelner Schichten in Mehrschichtenfarbfilmen. S c h n e i d e r W i l h e l m, G a n g u i n K a r l - O t t o). Пат. ГДР 4266, 14.04.54

С целью селективного проявления отдельных слоев многослойных пленок к цветному или черно-белому проявителю добавляют в-ва, образующие труднорастворимые соединения с галоидным серебром. Эти в-ва, в зависимости от конц-ии, действуют на один или два верхних слоя, замедляя их проявление. В качестве таких в-в пригодны алифатич., ароматич., изоциклич. и гетероциклич. производные имидазола, которые могут содержать NO_2-, OH-, COOH- и SO_3H-группы, а также меркапто-диазолы, т-риазолы, т-етразолы,-тиазолы, тиогидантоин и подобные соединения. Эти в-ва могут содержать остатки, препятствующие диффузии. Способ применим также для получения серебряного маскирующего изображения. В качестве примера для преимущественного проявления нижнего слоя предложено вводить в цветной проявитель не менее 1 *г/л* бензимидазолкарбоновой к-ты, для проявления двух нижерасположенных слоев от 0,6 до 0,8 *г/л* нитробензимидазола. С. Б.

5109 П. Фотографические проявители с повышенной растворимостью проявляющих веществ. В и т т у м, К е р р и д ж (Photographic developers of increased solubility. V i t t u m P a u l W., K e r r i d g e G e o r g e W.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 498988, 5.01.54

Проявляющий р-р содержит проявляющее в-во N,N-диалкил-*n*-фенилендиамин (I) и известное кол-во в-ва (II) строения $(R)(R')C_6H_3SO_3M$, где R и R'— алкильные группы, имеющие не менее 5 атомов C, и атомы, необходимые для замыкания насыщ. карбоциклич. кольца; M — щел. металл или аммоний. Кроме того, проявляющий р-р содержит на 1 *л* 100 *г* натриевой соли бензолсульфокислоты (III), замещ. в бензольном кольце алкилом с числом атомов C, не менее 5. Для увеличения растворимости I в проявляющем р-ре к последнему добавляют II, а также от 20 до 200 *г* III на 1 *л* проявляющего раствора. Л. К.

5110 П. Галоидосеребряная фотографическая эмульсия, содержащая цветные компоненты с остатком 5-аминоизофталевой кислоты. М а к - К р о с с е н, С а л м и н е н, У э й с б е р г е р (Silver halide photographic emulsion containing dialkyl 5-(carboxy fatty acid amido) isophtalates. M c C r o s s e n F r e d C., S a l m i n e n I l m a r i F., W e i s s b e r g e r A r n o l d) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2688544, 7.09.54

Предложен галоидосеребряный эмульсионный слой, содержащий компоненту цветного проявления ф-лы: *о,n*-$(C_5H_{11})_2—C_6H_3—O—(RNHCO)—C_6H_3—NHCO(CH_2)_4$-

$CONH—C_6H_3(COOM)_2$, где R — остаток, содержащий энольную группу и способный к сочетанию с продуктом окисления проявляющего в-ва ароматич. ряда, содержащего первичную аминогруппу; M — щел. металл. С. Б.

5111 П. Способ получения трех цветоделенных изображений при помощи цветного бипака. Фридман (Process of obtaining three-color separation records from a bipack color film. Friedman Joseph S.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2689180, 14.09.54

Для получения цветоделенных изображений в трехцветной фотографии предлагается применять бипак. Передняя пленка имеет три слоя: 1) нижний несенсибилизированный слой, содержащий недиффундирующую цветную компоненту для образования серого красителя или смесь голубой, пурпурной и желтой компонент; 2) средний фильтровой слой и 3) верхний ортохроматич. слой, не содержащий компонент. Вторая пленка имеет один панхроматич. слой с недиффундирующей компонентой серого красителя или смесью трех компонент. После экспонирования внешний слой передней пленки приводят в контакт с вспомогательной пленкой, слой которой содержит в колл. состоянии какие-либо из следующих в-в: серебро, сернистое серебро, золото, сернистое золото, сульфиды щел. металлов и хлористое олово. При определенной продолжительности контакта пленок при наличии проявляюще-фиксирующего р-ра проходит проявление негативного изображения и растворение остаточного галоидного серебра верхнего слоя передней пленки бипака, а также перенос (диффузия) ионов Ag в колл. слой вспомогательной пленки. Далее следует разделение обеих пленок и промывание вспомогательной пленки с изображением, соответствующим верхнему слою передней пленки. Нижний слой передней пленки и вторую пленку обрабатывают путем цветного проявления с обращением, отбеливают и фиксируют. В результате получают цветоделенные позитивные изображения. К. М.

5112 П. Фототермография и печатные краски для этого процесса. Меррей (Photothermography and printing inks therefor. Murray Alexander) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 502022, 4.05.54

Патентуется способ печати изображений на бумагу. На плоскую подложку наносят однородный слой типографской краски (ТК), поглощающей тепловые лучи. Эта краска содержит красящее в-во (I) и органич. р-ритель (II) из группы в-в, включающей бензофенон и метил-*о*-бензилбензоат, и не должна содержать в-в, плавящихся при т-ре в пределах 20° у т-ры плавления, II. ТК стабильна как в твердом состоянии, так и в жидком состоянии немного выше т-ры плавления, и не должна неблагоприятно действовать на бумагу. Подложку со слоем ТК приводят к однородной т-ре ниже т-ры плавления II (в пределах 20°) и слой облучают тепловыми лучами через негатив, имеющий пропускающие и не пропускающие тепловой радиации участки. Тепловое излучение должно иметь достаточную интенсивность и действовать в течение времени, достаточного для повышения т-ры ТК на облучаемом участке выше т-ры плавления, причем на необлучаемых участках не должно быть плавления ТК. Слой, содержащий ТК, приводят в тесный контакт с новой бумажной подложкой, имеющей т-ру ниже указанной т-ры плавления. Расплавленная ТК переносится на новую подложку с образованием позитивного изображения, после чего слои разделяют. II имеет резко ограниченную т-ру плавления в пределах 2° при т-ре между 42° и 52°, причем его скрытая теплота плавления не превышает 30 *кал/мл*. ТК содержит I и незначительное кол-во мелкораздробленного, включенного в бензофенон в-ва, поглощающего тепловые лучи — Cu, Ag или Ni. С. Б.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

5113. Некоторые достижения в области душистых веществ в 1954 г. Джейкобс (Some flavor developments in 1954. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, 64, № 5, 373—374 (англ.)

Сообщается о синтезе цитраля на базе ацетилена, о выделении из перечного масла фенилуксусной к-ты, эпоксидигидрокариофиллена, криптона, спирта $C_{10}H_{18}O$, соединений $C_{15}H_{24}O$ и $C_{15}H_{28}O$ (возможно, сесквитерпеновые спирты), азулена, в-ва $C_{15}H_{32}O_4$ и других в-в, об исследовании состава жирной части перечного масла. Рассмотрен вопрос о запахе и его восприятии. И. В.

5114. Душистые вещества. Белов В. Н., Скворцова Н. И., Природа, 1954, № 11, 33—41

Обзор. Н. Л.

5115. Линейная или комплексная парфюмерия. Шмидт (Lineare oder komplexe Parfümerie. Schmidt H.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 1, 29—32 (нем.; резюме англ., франц., исп.).

Обсуждается различие между линейной (применение индивидуальных душистых в-в) и комплексной (применение баз) парфюмерией. Предлагается интенсивнее использовать комплексные методы построения парфюмерных масел как более легкие, экономные и быстрые. А. В.

5116. Размачивание и смягчение волос человека в растворе меркаптановых соединений. Хейлингёттер (Die Quellung und Erweichung von menschlichem Haar in Lösungen von Mercapto-Verbindungen. Heilingötter R.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 12, 868—871 (нем.)

Размачивание и размягчение волоса представляет собой процесс разрыва связанных друг с другом сульфидными мостиками полипептидных цепочек кератина ($RS—SR' + H_2 = RSH + R'SH$). Размягчение наступает благодаря восстановлению сульфидных связей. Повторное уплотнение идет при окислении ($RSH + HSR' + O \rightarrow RS — SR' + H_2O$). Обе р-ции протекают при $\sim 20°$ и идут только в водн. р-рах солей меркаптокарбоновых к-т с максим. значением pH 9,5. Необходимое pH достигается добавлением р-ра аммиака. Для приготовления тиогликолята рекомендуется использовать чистую тиогликолевую к-ту во избежание отрицательного влияния на процессы размачивания и размягчения минер. и других добавок. Н. Ч.

5117 П. Процесс приготовления α- и β-6-метилиононов (Procédé de préparation des 6-méthylionones α et β) [Firmenich et Co. Successeurs de la Soc. An. M. Naef et Cie]. Франц. пат. 1026061, 24. 04. 53 [Ind parfum., 1954, 9, № 1, 31 (франц.)]

Смесь α- и β-6-метилиононов получают циклизацией 5-метил-2-изопропилдекатриен-1,5,7-она-9 в присутствии H_2SO_4, H_3PO_4 или BF_3 в водном растворе при pH $\sim$ 5. С. П.

5118 П. Вещество с двумя фурановыми кольцами. Фоке (Compounds with two furanic cycles. Fauqué Louis Léon Joseph) [Etablissements Lambiotte Freres]. Пат. США 2681917, 22.06.54

Метод приготовления конденсированных соединений общей ф-лы $[CH_3—C{=}CH—CH{=}C—O]_2—C(R'R'')—$ (R' и R''—H низший алкил, радикал фурфурил или

фенил) заключается во взаимодействии смеси 2 молей метил-2-фурана и 1 моля альдегида или кетона, имеющего по крайней мере одну из вышеуказанных одновалентных групп. Р-ция проводится в кислой среде при 20—250°. Образовавшиеся продукты конденсации могут иметь применение в парфюмерной и пищевой промышленности. Н. Л.

5119 П. **Метод экстракции аминокислот из шелка.** Жолие, Зёндель (Procédé d'extraction des acides aminés de la soie. Joliet H., Zundel A.). Франц. пат. 1039214, 16.10.53 [Ind. parfum., 1954, 9, № 2, 67 (франц.)]

Для экстракции аминокислот из вываренного шелка последний подвергают смешанному гидролизу разб. к-тами (H_3PO_4). Отделяют нерастворимый порошок шелка, нейтрализуют водн. экстракт, содержащий нужные аминокислоты (как в свободном, так и в связанном состоянии), и упаривают до сиропообразного состояния. Полученный сироп применяют для косметических целей. Е. С.

5120 П. **Краска для животных волокон, в частности для волос людей.** Эккардт (Teinture pour fibres animales, en particulier pour cheveux humains. Eckardt Wolfgang M. J.) [Kleinol G. m. b. H.]. Франц. пат. 1051605, 18.01.54 [Inds parfum., 1954, 9, № 6, 219 (франц.)]

Краска для волос содержит нитрокрасители общей ф-лы: $(NO_2)_mRR'_n(NHR'')_p$(R — арил; R'—NH_2 или OH; R'' — алкил, содержащий по крайней мере одну оксигруппу; m и p — числа не менее 1 и $(n+p)$ не менее 2). О. С.

5121 П. **Крем для кожи на спиртовой основе.** Феррарис (Crème pour la pean à base d'alcool amené à la consistance d'une crème. Ferraris Tito). Франц. пат. 1024337, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4282 (нем.)]

Патентуются кремы для кожи на спиртовой основе, содержащие как связывающее средство Na-стеарат или мыло, полученное из минер. или растительного масла. Напр., крем содержит: 1000 *г* спирта, 15—17 *г* Na-стеарата, 3—10 *г* омыленного оливкового масла, 2—20 *г* глицерина, 0,7—1,2 *г* кристаллич. ментола, духи (по желанию) или 1000 *г* спирта, 25—70 *г* мыла, 3—6 *г* $NaHCO_3$, 0,7—1,2 *г* кристаллич. ментола, 0,8—10 *г* очень чистой стеариновой к-ты, духи (по желанию). Н. Ф.

5122 П. **Масло, защищающее от загара.** Туссен (Huile brunissante écran solaire. Toussaint Sylvain). Франц. пат. 1024465, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4282 (нем.)]

Масло, защищающее от солнечного загара, содержит эфирное бергамотовое масло (или его производные в форме вытяжек, эссенций и т. п.) и имеет, напр., следующий состав: 1,25 *г* масла сладкого миндаля, 173 *г* дульцина, 50 *г* защитного средства против солнечного загара (УФ-лучей), 20 *г* рыбьего жира, 2 *г* противоокислительного средства, 530 *г* вазелинового масла и 10 *г* бергамотового масла (кол-во бергамотового масла в зависимости от условий употребления может быть равно 50—100 *г*). Н. Ф.

5123 П. **Жиросодержащая пенящаяся туалетная вода для волос** (Fetthaltige schäumende Haarwässer) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 895047, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2515—2516 (нем.)]

Жиросодержащая, пенящаяся туалетная вода для волос состоит из водно-спиртового р-ра простого эфира, получаемого из многоосновных алифатич. спиртов и высокомолекулярных жирных спиртов не менее чем с одной свободной гидроксильной группой. Напр., 10 вес. ч. моноглицеринового эфира жирного спирта с 12—18 атомами С растворяют при нагревании в 40 вес. ч. спирта (96%-ного) и добавляют при помешивании 50 вес. ч. воды. Н. Ф.

5124 П. **Косметические препараты, содержащие вещества из рогов.** Мацуо, Секи (Cosmetics containing horny substances. Matsuo Bungo, Seki Naoeman). Япон. пат. 1899, 1900, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4782 (англ.)]

Патентуется (пат. 1900) применение в качестве эмульгирующего и удерживающего запах агента в косметич. препаратах и духах продукта, полученного из рогов или копыт. Для получения указанного продукта (пат. 1899) 100 *г* рогов или копыт крупного рогатого скота нагревают в течение 1 часа при т-ре ниже т-ры карбонизации, размалывают и экстрагируют 5 раз спиртом, порциями по 500 *мл*. После удаления из экстракта спирта получают 7—10 *г* смолистого в-ва, которое экстрагируют 4 раза эфиром, порциями по 300 *мл*. После удаления эфира получают 3—5 *г* пастообразного в-ва, небольшое кол-во которого вводят в кремы, помады и зубные пасты. Н. Л.

5125 П. **Емкости для мазей, приправ и подобных продуктов** (Containers for ointments, condiments and the like) [International Patents Trust, Ltd]. Англ. пат. 694741, 29.07.53 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1953, 26, № 12, 1248 (англ.)]

Распределяющие емкости для паст, вязких жидких и полужидких в-в (в частности, для косметич. кремов, мазей и т. п.) состоят из наружной цилиндрич. коробки с внутренней цилиндрич. гильзой (в которой помещается продукт), способной сплющиваться под действием осевого давления, приложенного к ее нижнему концу. Нижний конец гильзы закрыт плунжером, представляющим собой вогнутый диск, который скользит вдоль внутренних стенок внешней коробки. Основание коробки имеет отверстие, позволяющее надавливать пальцем на плунжер, верхний конец емкости — отверстие для выдавливания. Э. С.

См. также: 3970

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

5126. **Успехи в области технологии каучука и резины (Международный коллоквиум в Институте каучука и резины 7—8 октября 1953 г. Дельфт (Голландия)** (Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschuk-Technologie (Internationales Kolloquium der Rubber-Stichting Delft, am 7. und 8. Oktober 1953), Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 1, Wissen. und Techn., 14—15 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 41584.

5127. **Коллоидная устойчивость и электрокинетический потенциал латекса.** Агравал (Colloidal stability and electrokinetic potential of latex. Agrawal S. R.), Rubber India, 1954 Special Conference Number, 39—40, 83 (англ.)

Электрокинетич. потенциал частиц натурального латекса в зависимости от его истории может колебаться от 20 до 74 *мв*. Существующие методы определения механич. и хим. устойчивости латекса неточны и нуждаются в замене. Д. С.

5128. **Применение синтетических латексов в асботехнической промышленности и требования, предъявляемые к их свойствам.** Тараненко И. Т. В сб.: Производство и применение синтетических латексов. Науч.-техн. конференция ВНИТО резинщиков. Госхимиздат, 1953, 71—81

Изучались физ. хим., колл. и технологич. свойства

латексов (Л) ДАБ, ДБП-50 и СКС-30 применительно к условиям асботехнич. пром-сти: конц-ия, содержание сухого каучука, эмульгатора и стабилизатора, щелочность и зольность, pH, поверхностное натяжение на границе с воздухом, вязкость, дисперсность, сорбционная устойчивость, пропитывающие и адгезионные свойства. Технологич. свойства Л изучались на рецептуре наиболее массовых и ответственных изделий. Фрикционные изделия из Л можно получать горячим формованием. Показана нецелесообразность разбавления Л и возможность работы в заводских условиях с Л до 50%-ной конц-ии. Асботехнич. пром-сти нужны Л с величиной частиц до 0,1—0,2 μ, 30—50%-ной конц-ии, с содержанием эмульгатора 10—12% и вязкостью 7—10 *спуаз*. Л должны быть более однородными и стабильными по конц-ии, содержанию эмульгатора и золы, с поверхностным натяжением порядка 30—40 *дин/см*, стойкими к низким т-рам, не коагулирующие после их охлаждения до —25° и последующего оттаивания при 10—20°. М. Л.

5129. **Основные требования к синтетическому латексу для использования его в качестве изоляции на провода и кабели. Нерославский Л. М.** В сб.: Производство и применение синтетических латексов. Науч.-техн. конференция ВНИТО резинщиков. Госхимиздат, 1953, 82—87

Описан способ нанесения на опытной установке изоляции на провода в виде тонких пленок из смесей на основе синтетич. латексов (Л). Пленки испытывались на электрич. и механич. свойства, а также на старение. К Л предъявляются требования, чтобы изоляционные пленки, полученные из смесей на его основе удовлетворяли требованиям ГОСТ на изоляционную резину. Кроме того, Л должен оставаться стабильными при хранении не менее 2—3 месяцев, быть однородными и не иметь посторонних примесей, снижающих изоляционные свойства. В момент нанесения Л должен иметь хорошую адгезию к медной и стальной проволокам. М. Л.

5130. **Применение латексно-битумной эмульсии в дорожном строительстве. Годфруа** (Application routière d'émulsion bitume latex. Godefroy B.), Rev, gén. caoutchouc, 1955, 32, № 4, 306—307 (франц.)

5131. **Технически классифицированный каучук. Херберт** (T. C. Kautschuk. Herbert H.), Prakt. Chem., 1955, 6, № 6, 153—154 (нем.)

Отнесение НК к различным классам производится на основании биологич. факторов (возраст дерева, обработка почвы, влажность, т-ра, климатич. условия и т. п.), физиологич. факторов (состав латекса, структура каучуковых частиц, хим. устойчивость и т. п.), факторов обработки (подсочка, транспортировка, хранение, коагуляция, копчение). В зависимости от этих факторов каучуки, продаваемые под одним и тем же названием, в вулканизованных стандартных смесях дают различные удлинения под действием одинакового груза: более высокими удлинениями характеризуются медленно вулканизующиеся каучуки. В технич. классификации приняты следующие основные типы каучуков: с синим, желтым и красным клеймом, соответственно характеризующиеся пределами удлинений под действием груза в 2 *кГ*: 55—79, 67—91, 79—103. Эти три класса перекрывают друг друга (напр., удлинение 70 входит во все классы), поэтому необходима классификация, подобно введенной уже для синтетич. каучуков — по всем основным физ.-мех. свойствам вулканизатов. А. Л.

5132. **Технически классифицированный каучук. Хаувинк** (T. C. Kautschuk. Houwink R.), Kautschukanwendungen, 1955, 5, № 1, 2—5 (нем.)

5133. **Синтетические каучуки. Пла и Беноса** (Los cauchos sintéticos. Pla y Benosa Joaquin), Goma, 1955, 3, № 30, 14—22 (исп.)

Обзор. Библ. 24 назв. Д. С.

5134. **Бумага, не склеивающаяся с каучуком. Монкрифф** (Paper that is non-adherent to rubber. Moncrieff R. W.), Rubber Age and Synth., 1953, 34, № 8, 357 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 12929. М. Л.

5135. **Влияние наполнителей на газопроницаемость каучука. Амеронген** (Der Einfluβ von Füllstoffen auf die Gasdurchlässigkeit von Kautschuk. Amerongen G. J. van), Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 6, 132WT — 136WT (нем.)

Определялись проницаемость (П), растворимость (Р) и диффузия H_2, N_2, O_2 и CO_2 через резиновые мембраны из НК, содержащие 50 вес. ч. различных саж (С) или 20 об. ч. светлых наполнителей (Н) на 100 ч. каучука. Методика описана ранее (см. J. Applied Phys. 1946, 17, 972). Для получения воспроизводимых результатов смесь с активной С следует тщательно откачивать при повышенной т-ре. Независимо от сорта С, П уменьшается примерно на 30%, при этом Р и диффузия в сильной степени зависят от сорта С. Р возрастает с увеличением уд. поверхности С. Часть газа адсорбируется С, инактивируется и не принимает участия в процессе диффузии. Высокая адсорбция O_2 в смесях с тонкодисперсной С объясняет их быстрое окисление. Все нормальные Н (мел, окись алюминия, сернокислый барий, бентон-органич. бентонит, хайсил, калсил, дуросил, аэросил, тег N, силтег AS7, ультрасилтег VN_3S) уменьшают П примерно на 25%. П падает с возрастанием дозировки Н в смеси. Р кислорода в смесях с Н и скорость их окисления меньше, чем в сажевых. Н с пластинчатыми частицами (алюминиевый порошок, слюда, графит, бентонит) уменьшают П приблизительно на 75%. В обоих последних случаях П уменьшается вследствие увеличения пути прохождения газа. П смеси со слюдой при 100° для H_2 и N_2 почти равняется П бутилкаучука. Введение С и Н практически не влияет на температурную зависимость П. Падение П при введении наполнителей обусловлено чисто механич. факторами. Д. С.

5136. **Каучук и каучукоподобные вещества, как антикоррозионные материалы. Вильсон** (Rubber and allied substances as anticorrosive materials. Wilson B. J.), Corros. Technol., 1955, 2, № 4, 107—112 (англ.)

Обзор применения НК и СК для защиты от коррозии. Библ. 17 назв. В. К.

5137. **Исследование диэлектрических свойств синтетических бутадиеновых каучуков в зависимости от температуры и частоты. Веселовский П. Ф.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1955, № 181, 212—215

Исследование температурных зависимостей ε' и $tg\delta$ для бутадиеновых каучуков: СКБ (отмытого от Na), буна СВ-10, буна С, буна СС и стирола на частотах $f = 1{,}5$, 10,56 и 890 *кгц* показало наличие релаксационных диэлектрич. потерь дипольно-эластич. характера. Т-ра максимума $tg\,\delta$ повышается с увеличением частоты. На основании зависимости $\lg f_{max}$ от $1/T$ (T — абс. т-ра, f_{max} — частота, при которой наблюдается максимум $tg\,\delta$) определена энергия активации (в *ккал/моль*): СКБ 30,6; буна СВ-10 26,4; буна С 29,9; буна СС 32,1. С повышением содержания стирола т-ры максимума $tg\,\delta$ повышаются. А. Л.

5138. **Термопластикация каучука острым паром. Сталинский** (Thermoplastification du caoutchouc en vapeur vive. Stalinsky E.), Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 2, 95—97, 132, 134—135 (франц.; резюме англ., исп.)

Термопластикация каучука острым паром ведется в автоклавах при 155—160°. Каучук загружается в виде кусков толщиной 10 *см*. Подъем т-ры 20—3

мин., нагревание 1,2 и 6 час. Продукт обладает большей однородностью, чем при пластикации горячим воздухом, отсутствуют осмоление и значительная липкость, в последующем он значительно быстрее пластицируется на вальцах. Выигрыш во времени составляет 45—63%, производительность повышается на 85—167%. Увеличение продолжительности термопластикации свыше 2 час. мало эффективно. Возможна обработка цельных кип весом 110—115 *кг*. Подъем т-ры до 155° — 10 мин., нагревание при 155—165° — 6 час. При этом пластичность убывает от поверхности к середине кипы, всюду оставаясь выше пластичности каучука в необработанной кипе. Термопластикация практически не влияет на свойства вулканизатов до и после старения. Д. С.

5139. **Пластификаторы каучука. Зелинская** (Plastikatoren für Kautschuk. Zielinska S.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 3, 64—67 (нем.)

5140. **Химические силы при усилении каучука сажей. Стьюдебекер** (Chemical forces in the reinforcement of rubber by carbon black. Studebaker Merton L.), Rubber Age, 1955, **77**, № 1, 69—72, 129 (англ.)

При нагревании сажи до т-ры вулканизации каучука она реагирует с S. 1 ч. сажи фильблек О нагревают 18 час. при 150° с 9 ч. S; после экстракции одной части смеси толуолом (14 дней) и сушки при 150° оказалось связанным 0,64% S; другая часть смеси также экстрагировалась толуолом (14 дней) и сушилась при 1000° в азоте, при этом было обнаружено 0,49% связанной S. При нагревании 0,5 ч. сажи с 0,3 ч. S в течение 1 часа в минер. масле или в сквалене (10 ч.) кол-во связанной S составило, соответственно, при 100, 125 и 150°: в масле — 0,35; 0,36 и 0,36%, в сквалене — 0,36; 0,38 и 0,46%. Экстракция в толуоле продолжалась 14 дней, сушка в воздушном термостате 4,5 часа. После экстракции 28 дней процент S в сквалене не изменился. На возможность образования хим. связей указывает также ненасыщ. характер саж, присоединяющих бром. Все же до настоящего времени нет опытов, непосредственно указывающих на наличие хим. связи с активной сажей. А. Л.

5141. **Резина в напряженном состоянии. Уиллис** (Stressed rubber. Willis A. H.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1954, 66, № 2, 504—515 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 35969.

5142. **Применение резины и пластмасс в изоляции кабелей. Шацел** (Rubber and plastic insulation in cable. Schatzel R. A.), Wire and Wire Prod., 1953, 28, № 11, 1196—1198, 1236—1239 (англ.)

Обзор. Приведены данные по произ-ву, потреблению и перспективам применения разных видов каучуков и пластмасс в США, в особенности в кабельной промсти. М. Л.

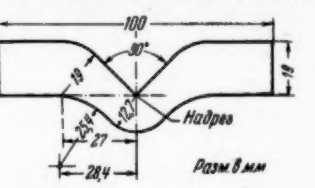
5143. **Некоторые новейшие применения клеев на основе каучука. Мак-Клеман** (Some recent applications of rubber-base adhesives. McClellan J. M.), Rubber Age, 1955, **77**, № 3, 385—390 (англ.)

5144. **Обувные клеи 1. Выорал** (Obuvnická lepidla. 1. Vyoral František), Kožařství 1955, 5, № 4, 66—67 (чеш.)

Обзор свойств и применения резиновых клеев и натурального латекса в обувной промышленности. Л. П.

5145. **Определение сопротивления разрастанию порезов по Грэвсу. Проект германского стандарта DIN 53515, апрель 1955 г. Эккер** (Bestimmung des Weiterreisswiderstandes nach Graves. DIN 53515 Entwurf April 1955. Ecker R.), Gummi und Asbest, 1955, 8, № 4, 188—189 (нем.)

Действующий в Германии стандартный способ испытания на разрастание порезов (DIN 53507) резины и других подобных материалов переработан с целью устранения имеющих место неопределенных срезывающих усилий. Наиболее воспроизводимые результаты дают образцы по Грэвсу (см. рисунок), так как в них точно определено место приложения силы. М. Л.



5146 П. **Способ разделения каучукового латекса на фракции с частицами различных размеров. Хессельс** (Verfahren zum Scheiden von Kautschukmilch in Rahmfraktionen mit Kautschukteilchen verschiedenen Durchmessers. Hessels Johan Hubert Egbert). Пат. ГФР 880800, 25.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 3, 134 (нем.)]

Латекс пропускается через ряд центрифуг, работающих в различных условиях. Действие центрифугирования определяется: скоростью подачи латекса, числом оборотов центрифуги, расстоянием отводящей части от оси и расстоянием между тарелками. Эффективность первого центрифугирования не выше 70%. Д. С.

5147 П. **Электрический способ осуществления физических или химических изменений в жидкостях. Нюроп** (Electrical method of bringing about physical or chemical alterations in liquids. Nyrop J. E.), Англ. пат. 696813, 9.09.53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 12, 499 (англ.)]

Электрич. поле вызывает миграцию частиц, распределенных в жидкости; применяется для концентрирования латекса. Д. С.

5148 П. **Синтетические каучуковые латексы. Райнс** (Synthetic rubber latices. Rhines Chester E.), [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 497580, 10.11.53

Для получения синтетич. латексов с большим средним размером частиц латекс, содержащий 0,5—10 вес. ч. каприлата натрия и не более 0,5 вес. ч. щел. мыла высших жирных к-т (на 100 вес. ч. сухого в-ва латекса), охлаждается без замораживания до т-ры ниже 11° и выдерживается при ней не менее получаса. После охлаждения латекс подвергается отстаиванию в присутствии гидрофильных колл. в-в. Способ применим к бутадиеновому, бутадиенстирольному и другим сополимерным латексам. Д. С.

5149 П. **Концентрированный синтетический латекс. Бебб** (High solids synthetic rubber latex. Bebb Robert L.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 501100, 30.03.54

Концентрированный латекс получается полимеризацией эмульсии 100 ч. смеси бутадиена и стирола в 82—108 ч. воды при применении трехкомпонентного эмульгатора состава: 2,9—5 ч. олеата или стеарата натрия, 1—2 ч. фосфата натрия и 0,25—3 ч. водорастворимой соли конденсированной нафталинсульфокислоты. После полимеризации вода отгоняется, в то время как латекс сохраняется в жидком состоянии. В. К.

5150 П. **Способ изготовления резиновых изделий из водных дисперсий каучука. Джеймс, Ньюи** (Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, welche aus Kautschuk bestehen oder Kautschuk enthalten, aus wässerigen Kautschukdispersionen. James Robert Gilbert, Newey Bernhard James) [International Latex Processes Ltd]. Пат. ГФР 894160, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2723—2724 (нем.)]

Дисперсия каучука, если нужно вспененная, содержит соль кремнефтористоводородной к-ты. Прибавлением щелочи pH водной суспензии соли устанавливается >7. М. Л.

5151 П. **Способ изготовления материалов с ячеистой структурой. Мишо, Эрбу** (Verfahren zur Herstellung von Massen mit zellenartiger Structur. Michaux Pierre, Herbout Pierre). Пат. ГФР 894622, 26.10.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2724 (нем.)]

Протеины дисперсии каучука подвергают частичному гидролизу ферментами или щелочью; массу вспенивают продуванием воздуха и коагулируют без добавления коагулирующих агентов, напр. при нагревании. М. Л.

5152 П. **Производство губчатой резины** (Production of sponge rubber) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 705454, 10.03.54 [India-Rubber J., 1954, 126, № 18, 28 (англ.)]

Коагуляция латексной пены осуществляется путем диффузии в нее CO_2. В. К.

5153 П. **Способ изготовления губчатой резины из латекса. Картер** (Process for preparing sponge rubber from latex and product. Carter Mitchell). Пат. США 2680140, 1.06.54

Процесс растворения неэмульгированного беленого масла в натуральном латексе состоит в том, что в масло вводится 2 вес. ч. олеиновой к-ты (на 100 вес. ч. масла) и смесь растворяется в каучуке латекса. М. М.

5154 П. **Губка из латекса. Роджерс, Тен-Брук** (Latex sponge. Rogers Thomas H., Jr, Ten-Broeck Walter T. L.) [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 498924, 29.12.53

В синтетич. латекс, содержащий не меньше 55% полимера, вводится парафин с т. пл. 42—60° в кол-ве 0,5—5% от веса каучука. При взбивании латекса парафин равномерно распределяется по сетчатой структуре и предохраняет готовое губчатое изделие от загорания при соприкосновении с горящей папиросой. Д. С.

5155 П. **Четвертичные аммонийные соли, как вспомогательный материал при получении пенистой резины** (Quaternary ammonium salts as processing aids in foam rubber) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Англ. пат. 717895, 3.11.54 [Rubber J., 1955, 78, № 6, 188 (англ.)]

Для предотвращения спадания пены при желатинировании, уменьшения ее усадки и получения вулканизованной пенистой резины с улучшенной структурой и свойствами, а также для усовершенствования способов смешения при ее произ-ве без ухудшения устойчивости к действию ZnO, к латексу прибавляют немного четвертичной аммонийной соли, напр. смеси алкилтриметиламмонийхлоридов, причем алкильная группа может в среднем содержать 90% додецила, 9% тетрадецила и 1% октадецила. М. Л.

5156 П. **Формование пенистой резины. Талалай** (Moulding foam rubber. Talalay A.). Австрал. пат. 161999, 31.03.55

Латексную пену замораживают в форме, желатинируют в ней и вулканизуют; при этом, до введения пены в форму, т-ру по крайней мере одной из внутренних поверхностей формы понижают настолько, что на ней образуется пленка льда, что облегчает удаление продукта из формы. Для этой цели в форме делается деталь с полой стенкой со множеством стержней, входящих внутрь формы при ее закрывании; стержни также сделаны полыми и содержат жидкость с высокой теплопроводностью. М. Л.

5157 П. **Способ изготовления резиновых нитей.** (Verfahren zur Herstellung von Kautschukfäden) [Georg Börner Kautschukwerk]. Пат. ГФР 895374, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2724 (нем.)]

Латекс коагулирует в двух осадительных ваннах: в первой, кислой (напр., с 5%-ной H_2SO_4), коагуляция происходит лишь на поверхности, окончательная коагуляция осуществляется в нейтр. или щел. ванне (напр., с ацетатом аммония). В случае термосенсибилизированных смесей окончательная коагуляция идет при нагревании. М. Л.

5158 П. **Каучуко-битумные эмульсии. Паркер** (Rubber-bitumen emulsions. Parker W. D.) [Expandite, Ltd]. Англ. пат. 693683, 8.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 10, 410 (англ.)]

Устойчивая водн. эмульсия для герметизации швов в бетонных конструкциях содержит стабилизованный аммиаком натуральный латекс (60% сухого в-ва), битум и, в качестве эмульгатора, канифоль, нейтрализованную едким натром или кали. Ю. Д.

5159 П. **Каучуко-битумные эмульсии. Паркер, Уокер** (Rubber-bitumen emulsions. Parker W. D., Walker W. D. C.) [Expandite, Ltd]. Англ. пат. 693687, 8.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 10, 410 (англ.)]

Для герметизации швов бетонных сооружений применяют быстро схватывающиеся эмульсии битума и латекса, получающиеся путем введения в эмульсию фталевого ангидрида. Для наилучшего смещения его следует растворять в сырых фенолах дегтя — лучше всего в технич. крезоле, который может быть разбавлен нафтеновой к-той, если схватывание идет слишком быстро. Ю. Д.

5160 П. **Диагонально нарезанные полосы для брючных поясов и других изделий. Хитон, Хитон** (Bias binding for waistbands and other services. Heaton H., Heaton W. S.) [Broadstone Synthetics Ltd]. Агл. пат. 698251, 14.10. 53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 1, 10 (англ.)]

Ткань разрезается по диагонали на полосы и на них в продольном направлении выдавливается в один или несколько слоев натуральный или синтетич. латекс или эмульсия поливинилхлорида; для лучшего сцепления натуральный латекс может быть вспенен. Латекс коагулируют при нагревании. При необходимости на ткань могут накладываться несколько латексных пленок и вдавливаться с помощью роликов. Ю. Д.

5161 П. **Способ изготовления пористых тел из искусственных водных дисперсий каучука** (Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus künstlichen wäßrigen Kautschukdispersionen) [Gerhard Saffran (Inh.)]. Пат. ГДР 6881, 8.03.54

Для упрочнения пористых тел, получающихся из искусств. водн. дисперсий каучука, применяется лигнин или лигниновые смолы в кол-ве 0,5—10% от сухого остатка. Коагуляция производится водн. пастой из *о*-толилбигуанидина, метанола, хлористого кальция и сульфоната алифатич. спирта. Примерный состав: *о*-толилбигуанидин 3 ч., метанол 10 ч., вода 10 ч., 3%-ный хлористый кальций 3 ч., сульфат натрия 1,7 ч. и сульфонат алифатич. спирта 3,3 ч. М. М.

5162 П. **Способ обработки каучука и получаемый продукт. Лафонтан** (Method of preparing a rubber product and the product so obtained. Lafontant Jean William). Пат. США 2676194, 20.04.54

Однородная смесь каучука (6—12 вес. %) и керосина подвергается при перемешивании стадийному сульфированию рядом водн. р-ров серной к-ты возрастающих конц-ий (начальная конц-ия $\leqslant$42°Bé). В качестве ускорителя полимеризации добавляется триоксиметилен или формальдегид. Полученный продукт нейтрализуется, промывается и сушится. В. К.

5163 П. **Приготовление пластичных конденсирующихся синтетических каучуков и последующая конденсация их, приводящая к образованию эластичных продуктов. Браун** (Preparation of plastic condensable synthetic rubbers and subsequent elasto-condensation thereof. Brown Harold P.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2662874, 15.12.53

100 вес. ч. пластичного синтетич. каучукоподобного

полимера (I) алифатич. диена, с открытой цепью с сопряженными двойными связями реагируют с карбоксилирующим агентом в кол-ве, содержащем 1—3 хим. эквивалентов карбоксила (II) в присутствии 0,5—10 вес. ч. перекисного соединения, так что с I связывается 0,001—0,30 хим. эквивалентов II (на 100 вес. ч. I). Полученный пластичный карбоксилсодержащий каучукоподобный материал тщательно смешивается с окислом поливалентного металла в кол-ве, химически эквивалентном по крайней мере половине связанного II и полученная пластичная смесь нагревается при 52—204°, превращаясь в эластичный продукт, вследствие образования солей поливалентного катиона при р-ции между окислом и связанными II в I. Ф. К.

5164. П. **Способ получения высокомолекулярного продукта. Виземан, Бок** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Produkte. Wiesemann Wolfgang, Bock Walter) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 878858, 8.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 3, 135 (нем.)]

Высокомолекулярный продукт получается путем обмена полимера, содержащего альдегидные группы с первичными моно- или полифункциональными аминами. Пример: продукт эмульсионной полимеризации 75 ч. бутадиена, 25 ч. акрилнитрила и 15—20 ч. кротонового альдегида, содержащий 8% этого последнего, смешивается на вальцах с 10 вес. % ZnO и 0,3 вес.% *м*-фенилендиамина или 0,5 вес.% анилина и 50—60 мин. нагревается в вулканизационном прессе при 3 *ати*. Твердость продукта обмена зависит от кол-ва амина. Он обладает большей стойкостью к действию р-рителей, чем серные вулканизаты. Д. С.

5165 П. **Полимеризация соединений бутадиена-1,3. Суилп** (Polymerization of butadiene-1,3 compounds. Sweely James S.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2664415, 29.12.53

Соединения бутадиена-1,3, полимеризуются в водн. эмульсии в присутствии калиевых мыл нафтеновых к-т нефти при т-ре ниже 0°. Д. С.

5166 П. **Аппарат и способ вулканизации. Бирер** (Vulcanizing method and apparatus. Bierer John M.)] Boston Woven Hose and Rubber Co.]. Канад. пат. 498595, 22.12.53

Вулканизационная установка непрерывного действия состоит из вулканизационного барабана, двух прилегающих к нему валков и бесконечной прижимной ленты, обегающей валки, соприкасающейся по дуге с барабаном, причем у одного из валков образуется захват между лентой и барабаном для подачи и натяжения вулканизуемых полос резиновой смеси. У барабана перед захватом расположен механизм с направляющими роликами и устройство для подачи натянутых полос резиновой смеси от указанного механизма на роликовый транспортер и к вулканизационному барабану. Часть роликового транспортера между указанным механизмом и барабаном идет по прямой линии. По обеим сторонам этой части транспортера на передвижных тележках расположены ИК-лампы, нагревающие с обеих сторон вулканизуемую полосу резиновой смеси. М. Л.

5167 П. **Смеси каучука с окисленным микрокристаллическим воском. Рамбергер** (Rubber compositions with oxidized microcrystalline wax. Rumberger George G.) [Marathon Corp.]. Пат. США 2662864, 15.12.53

СК повышенного качества состоит из бутадиенового полимера и 1—10 вес. % (от веса каучука) окисленного микрокристаллич. воска с перекисным числом 150—330 и с кислотным числом <60. М. Л.

5168 П. **Способ вулканизации синтетического каучука. Саффорд, Херд** (Verfahren zum Vulkanisieren von künstlichem Kautschuk. Safford Mayer Marcley, Hurd Dallas Thane) [General Electric Co.]. Пат. ГФР 892513, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2723 (нем.)]

При вулканизации СК, напр. хлоропренового или бутадиенакрилнитрильного, применяют 0,01—3% гидрида бора, в особенности декаборана. М. Л.

5169 П. **Покрытия валов текстильных машин** (Textile-roll covers) [Armstrong Cork. Co.]. Англ. пат. 693641, 1.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 10, 416 (англ.)]

Увеличение сцепления вытяжных валов с волокном достигается покрытием их резиной из бутадиенакрилнитрильного каучука. Перед изготовлением смеси каучук подвергается нагреванию 5—50 мин. при 121—190° в присутствии кислорода при механич. обработке. Готовая смесь формуется и вулканизуется. Ю. Д.

5170 П. **Вулканизация бутилкаучука пара-замещенными двухатомными фенолоспиртами и варочная камера, вулканизованная таким способом. Тони, Литл** (Vulcanization of butyl rubber with para substituted phenol dialcohols, and curing bag produced thereby. Tawney Pliny O., Little Julian R.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2701895, 15.02.55

Каучукоподобный сополимер изоолефина с 4—7 атомами С с 0,5—10,0% диолефина с сопряженными двойными связями и 4—8 атомами С вулканизуется с 3—20 ч. (на 100 ч. полимера) продукта конденсации 2,6-диметилолфенола, содержащего в пара-положении алкильную, циклоалкильную, арильную или аралкильную группу. Способ применим для вулканизации сажевых смесей для варочных камер из указанного сополимера. Ю. Д.

5171 П. **Ожижение силиконового каучука и получаемые при этом продукты. Хамфри, Уассерман** (Liquefaction of silicone rubber gum and products thereof. Humphrey Bingham J., Wasserman Harry H.) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2673843, 30.03.54

Твердый полидиметилсилоксан частично деполимеризуется при ~20° под действием безводн. хлористоводородной, бромистоводородной, иодистоводородной к-т, хлористого тионила, хлористого ацетила, хлористого бензоила или фталилхлорида. Полученная вязкая жидкость отделяется фильтрованием от твердых несиликоновых компонентов, а затем вновь полимеризуется с образованием модифицированного твердого полидиметилсилоксана. В. К.

5172 П. **Клеи из синтетического каучука, пригодные для шпаклевки. Стивенс** (Trowelable synthetic rubber adhesives. Stevens Hilbert L.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2673845, 30.03.54

Композиция состоит из смолы, придающей клейкость, и СК и содержит 0,01—0,5 вес. % соединения, общей ф-лы: $CH_2{=}CRACR{=}CH_2$, где А — фенилен, нафтилен или дифенилен, а R—H метил или этил. Смесь растворяется до конц-ии 35—45%, при конц-ии СК 15—25 вес. %. СК может быть полимером бутадиена, изопрена, диметилбутадиена, пиперилена, хлоропрена и сополимером бутадиена. В. К.

5173 П. **Пластификаторы каучука** (Plasticizing agents for rubber.) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 715314, 15.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 563 (англ.)]

Для пластификации НК и бутадиеновых полимеров или сополимеров, а также для регенерирования их вулканизатов предложены пентазамещ. тиофенолы или их производные общей ф-лы RSX, где $R{-}C_6Cl_5$ или C_6Cl_4R', R'—алкил с 1—8 атомами С, а X—H, ацил, ZnSR, —COSR,—SR,—S_2R или C(R''R''')SR, где R'' — Н или алкил, а R''' — Н, алкил или арил. Пентахлортиофенол, дипентахлорфенилдисульфид, *бис*-

пентахлорфенилтрисульфид, пентахлортиофенолят цинка и бензоилпентахлортиофенол являются активными пептизаторами при 90°. Они сравнительно мало летучи, не вызывают раздражения, не циклизуются в СК, действуют быстро и не токсичны, в отличие от соответствующих незамещ. тиофенолов. Описано также приготовление этих соединений. Пример: резина из GR-S с 40% сажи регенерируется обработкой пентахлортиофенолом и соответствующими нефтепродуктами при 150° и 4 *ат* в течение 90 мин. Ю. Д.

5174 П. Способ улучшения свойств синтетических каучукоподобных материалов. Ром (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von synthetischen kautschukähnlichen Massen. Rohm Alfred) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 878705, 1.06.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 1, 11 (англ.)]

Для улучшения свойств (напр., сопротивления раздиру) синтетич. каучукоподобных материалов, напр., полученных полимеризацией бутадиенов или их смесей с активированными виниловыми соединениями, к водным дисперсиям невулканизованных полимеров до осаждения или одновременно с ним прибавляют неорганич. гидратированные коллоиды. М. Л.

5175 П. Продукт реакции моноокиси кремния с аммиаком и содержащие его смеси каучука. Серс (Reaction product of silicon monoxide and ammonia and rubber compositions containing the same. Sears Daniel S.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2666754, 19.01.54

В каучук вводят высокодисперсную аморфную смесь, содержащую полимерный оксиимид кремния. М. Л.

5176 П. Ускоритель вулканизации. Дейвис (Accelerator of vulcanization. Davis Arnold R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505749, 14.09.54

Для предотвращения пыления и комкования арилтиазилдисульфидов, напр. бензотиазилдисульфида, во время приготовления резиновых смесей на горячих вальцах производится предварительное смешение этих в-в с 0,5—2,5 вес. % легкого минер. масла и 0,5—2,5 вес. % цинкового мыла жирной к-ты с 8—22 атомами С или смесей таких к-т; мыло должно обладать способностью образовывать на влажном стекле пленку площадью 15 000—25 000 *см²/г* и равномерно вводиться в смесь. По меньшей мере 50% мыла может состоять из пальмитата цинка при общем кол-ве мыла не более 2,0 вес. % от веса дисульфида. Ю. Д.

5177 П. Окрашенные каучуковые частицы. Вессе (Pigmented rubber particle. Vesce Vincent C.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 492437, 28.04.53

Для получения немажущихся окрашенных каучуковых частиц из пигмента (напр., сажи) путем добавки воды и диспергирующего агента готовится колл. дисперсия. В дисперсию вводят электролит — водорастворимую соль, напр. поливалентного металла. При этом диспергирующий агент становится почти полностью неактивным, происходит флоккуляция и образуется тонкая суспензия частиц пигмента, которую вводят в латекс с последующей коагуляцией смеси. Э. С.

5178 П. Смешение каучука с лигнином (Compounding rubber with lignin) [Dunlop Rubber]. Австрал. пат. 154711, 28.01.54

Каучук механически обрабатывается с влажными хлопьями лигнина, из полученного продукта вода выпаривается. М. Л.

5179 П. Губчатая резина. Икута, Като (Sponge rubber. Ikuta Shotaro, Kato Ken) [Domestic and Foreign Rubber Co.]. Япон. пат. 688, 18.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1724 (англ.)]

Применяется резиновая смесь состава: каучук 100 ч., динитрозопентаметилентетрамин или тринитрозотриметилентриамин 4 ч., $OHC_6H_4CO_2H$ 2 ч., стеариновая к-та 6 ч., ZnO 5 ч., S 3 ч., ускоритель вулканизации 1 ч., TiO_2 5 ч. В. К.

5180 П. Пористые материалы и способ их изготовления. Клиффорд, Уэйсброт, Гейтс (Matériaux-mousses et leur procédé de préparation. Clifford Albert M., Waisbrot Samuel W., Gates George H.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1052926, 28.01.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 975 (франц.)]

В качестве порообразователя применяют органич. карбонилазид. М. М.

5181 П. Способ изготовления ячеистой резины (Procédé pour la fabrication d'un caoutchouc cellulaire) [Soc. des Talons Wood-Milne]. Франц. пат. 1052596, 26.01.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 975 (франц.)]

В сырую резиновую смесь в виде очень тонкой дисперсии почти неосязаемого порошка вводится нитрозопроизводное, выделяющее азот при т-ре несколько ниже т-ры вулканизации. Смесь, содержащая также обычные ингредиенты, целиком заполняет твердую газонепроницаемую форму; вулканизуется при нагреве под давл. ~115 *кГ/см²*. М. М.

5182 П. Способ изготовления ячеистых органических пластмасс (Method of making gas-expanded organic plastics) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 693954, 8.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 10, 426 (англ.)]

Порообразователями для светлых ячеистых резин и пластмасс с порами требуемого размера служат алифатич. сульфонилгидразиды. Производные с несколькими сульфонилгидразидными группами, напр. тетраметилен-*бис*-(сульфонилгидразид), дают губку со слабым запахом или вовсе без запаха. Дозировка порообразователя для резины 0,1—5,0 ч. на 100 ч. каучука, для поливинилхлорида 10—40 ч. на 100 ч. полимера. Ю. Д.

5183 П. Способ улучшения свойств каучука, в особенности синтетического. Бюре (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kautschuk, insbesondere synthetischen Kautschuk. Buret Raymont) [Les Usines de Melle]. Пат. ГФР 893583, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2723 (нем.)]

В резиновую смесь, особенно из СК, вводят 0,5—15% ангидрида или хлорангидрида к-т. Могут применяться ангидриды алифатич. насыщ. к-т, напр. уксусной, масляной; алифатич. ненасыщ. к-т, напр. кротоновой; циклич. насыщ. к-т, напр. камфарной; циклич. ненасыщ. к-т, напр. бензойной; насыщ. или ненасыщ. к-т, ангидриды которых образуют циклич. соединения, напр. малеиновой, янтарной, фталевой; к-т с гетероциклич. ядром, напр. пирослизевой или тетрагидропирослизевой; или неорганич. к-т, напр. борной, фосфорной или иодной; такие хлорангидриды, как хлористый ацетил, оксалил, сукцинил, фталил или хлорангидриды неорганич. к-т, напр. фосфорной. Смеси этих в-в с каучуком целесообразно перед вулканизацией нагреть. М. Л.

5184 П. Материалы для формования. Вильсон (Molding materials. Wilson Galen J.) [The National Cash Register Co.]. Канад. пат. 502366, 11.05.54

Формующаяся масса получается соосаждением НК или бутадиенакрилнитрильного каучука с мелким порошком азотнокислого натрия (100 меш и тоньше). В готовом изделии полимер занимает 26—58 об. %. М. М.

5185 П. Способ вулканизации синтетического каучука (Procédé pour la préparation de masses vulcanisées de caoutchouc synthétique) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1052639, 26.01.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 7, 600 (франц.)]

Сополимеры бутадиена в виде латекса вулканизуют в таких условиях, что содержащиеся в нем в-ва, за-

медляющие вулканизацию, становятся неактивными и коагуляции не происходит. Хорошие результаты получают при применении двух или большего числа ускорителей типа дитиокарбамата, ZnO и S в кол-вах, выше 3%. Продолжительность и т-ра нагревания зависят от исходного латекса. М. Л.

5186 П. **Вулканизация каучука.** Симосато (Vulcanization of rubber. Shimosato Jyoji) [Nippon Rubber Co.]. Япон. пат. 2990, 29.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5879—5880 (англ.)]

Пластину из резиновой смеси (состав: смокед шит 100 ч., ZnO 5 ч., стеариновая к-та 1 ч., S 2 ч.) толщиной 1 *мм* покрывают р-ром в сольвентнафте, содержащем 5% $(C_4H_9O \cdot CS_2)_2$ Zn и 5% пентаметилендитиокарбамата пиперидина и через 30 мин. вулканизуют 1 час при 50°. М. Л.

5187 П. **Способ изготовления микропористой листовой резины.** Улиг, Меррей (Method of making microporous sheet rubber. Uhlig Edwin C., Murray A., Jr) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502288, 11.05.54

Для получения пластин из микропористого эбонита с гладкой поверхностью гладкие листы резиновой смеси, содержащей порообразователь, покрывают по крайней мере с одной стороны тонким гладким слоем водн. кремнезема, наворачивают на вулканизационный барабан, причем слой кремнезема препятствует склеиванию листов, рулон бинтуется и вулканизуется до эбонита в условиях, исключающих испарение. М. М.

5188 П. **Производные диарилметана.** Ламберт (Diarylmethane derivates. Lambert A.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 719101, 24.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 121 (англ.)]

В качестве противоокислителей разных углеводородов, в частности каучука, применимы 2,2'-диокси-5,5'-диметилдифенилметановые соединения, связанные в положениях 3,3' с определенными углеводородными радикалами, напр. 2,2'-диокси-3,5,5'-триметил-3-*трет*-бутилдифенилметан. М. Л.

5189 П. **Противостарители для натурального и синтетического каучука.** Ламберт, Лейленд (Manufacture of natural and synthetic rubber articles. Lambert A., Leyland B. N.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 719241, 1.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 121 (англ.)]

НК, СК и стабилизованные синтетич. латексы содержат 0,25—2% (от веса каучука) 2,2'-диокси-5,5'-диметилдифенилметана, у которого в положении 3 находится третичная алкильная группа с 4—8 атомами С, а в положении 3' — циклогексил, борнил, изоборнил или не третичная алкильная группа с 1—5 атомами С (см. реф. 5188). Можно применять также разные соли этих соединений. Приводится их применение в смесях из светлого крепа, в том числе в губчатой и микропористой подошве, а также в смесях бутадиенстирольного каучука со смолами с большим содержанием стирола. М. Л.

5190 П. **Получение продуктов конденсации ацетона с дифениламином.** Клейтон (Manufacture of acetone-diphenylamine condensation products. Clayton T. A.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 698362, 14.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 27 (англ.)]

Усовершенствование способа получения противостарителя для каучука (пат. США 1087355, 1915108, 1975167). Пиролиз ведется при 250—400° в присутствии такого катализатора, как Br, J, HBr, HJ, бромиды и иодиды Sn, Al, Co,Cu, Bi, Sb, Fe, Mo или Zn. Продукт представляет собой подвижную жидкость, практически не содержит избытка дифениламина и легко вводится в резиновую смесь. М. Л.

5191 П. **Способ защиты каучука обработкой его твердым смолоподобным аралкилированным дигидрохинолиновым противоокислителем.** Инграм (Method of preserving a rubber which comprises treating the rubber with a solid resinous aralkylated dihydroquinoline antioxidant. Ingram Joseph R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2664407, 29.12.53

Каучук обрабатывается твердым смолоподобным аралкилированным дигидрохинолиновым противоокислителем, получающимся нагреванием одного моля 1,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и около одного моля замещ. фенилметилхлорида, замещенного только у фенила, инданилхлорида или винилзамещ. ароматич. соединения бензольного или нафталинового ряда, содержащего в качестве единственного олефинового заместителя 1 или 2 группы $CH_2{=}CH{-}$. В качестве катализатора берется 1 моль $AlCl_3$ или $ZnCl_2$. Д. С.

5192 П. **Противоокислители.** Хауленд (Antioxidants. Howland Louis H.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 495687, 1.09.53

В качестве противоокислителей применяется 0,1—5 вес.% 5-пиразолона или его производных: 1-фенил-5-пиразолона, 2-метил-1-фенил-5-пиразолона, 3-метил-5-пиразолона, 4-метил-5-пиразолона, 3,4-диметил-5-пиразолона, 1,3,4-триметил-5-пиразолона, 4-аллил-3,4-диметил-1-фенил-5-пиразолона, 3-бензил-5-пиразолона, 3-метил 4-бутил-5-пиразолона, 1-фенил-3-метил-5-пиразолона, 3-метил-4-лаурил-5-пиразолона, 4-циклопентил-3-метил-1-фенил-5-пиразолона. Д. С.

5193 П. **Сохранение синтетического каучука.** Хауленд, Хантер (Preservation of synthetic rubber. Howland Louis H., Hunter Byron A.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 495688, 1.09.53

В качестве противостарителя бутадиенстирольного и бутадиенакрилнитрильного каучука применяются в-ва с общей ф-лой R'OAs(OR")OR‴, где R', R" и R‴ — ароматич. углеводородные группы. Д. С.

5194 П. **Резиновая смесь.** Словин (Rubbercompounding. Slovin D. G.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 707334, 14.04.54 [India-Rubber J., 1954, **126**, № 24, 23 (англ.)]

Введение 0,25—5% 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинона (на каучук) предотвращает появление розовой окраски в изделиях, содержащих в качестве противостарителя 0,25—2% (на каучук) *симм*-ди-β-нафтилпарафенилендиамина. В. К.

5195 П. **Формы для получения формовых изделий, например, из дисперсий каучука или пластмасс и способ их изготовления.** Клазен (Formen zum Herstellen von Formlingen aus z. B. Dispersionen von Kautschuk oder Kunststoffen und Verfahren zum Herstellen der Formen. Clasen Herman) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 887407, 24.08.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 3, 134 (нем.)]

Для получения, в частности, маканных изделий применяют модели из полиэтилена, или его смесей с наполнителями или другими совместимыми с ним материалами, напр. с полиизобутиленом. Модели изготовляются отливкой в формах или в расплавленную массу вдавливают сердечник или полый штамп. Их можно также получать в изготовленных с их помощью формовых изделиях или путем снятия свинцовых копий. М. Л.

5196 П. **Регулируемый вулканизационный пресс для починки резиновой обуви или подобных изделий.** Гаши (Einstellbare Vulkanisierpresse zur Reparatur von Kautschukschuhwerk oder ähnlichen Gegenständen. Gaschi René Clément Joseph) [Etablissements Roland Dupont et Cie]. Пат. ГФР 877950, 28.05.53 [Gummi und Asbest 1954, **7**, № 2, 84 (нем.)]

Нагревательная часть и приспособление для закрепления ремонтируемого изделия расположены на изогнутой в виде лебединой шеи раме таким образом, что их можно передвигать и закреплять на дуге, центр которой находится на свободном конце опоры для ремонтируемого изделия и на линии ее оси вращения. Опорой служит прямой или изогнутый рычаг, вращающийся вокруг оси в подшипнике, находящемся в основе рамы. М. Л.

5197 П. Способ получения высокоэластических изделий из каучука. Майер (Verfahren zur Herstellung hochelastischer Körper aus Kautschuk. Mayer Hermann). Пат. ГФР 878708, 1.06.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 2, 56 (англ.)]

Внутренние части изделий изготовляются из высокоэластичного щел. силикагеля. М. Л.

5198 П. Способ изготовления резино-металлических деталей. Эспенель (Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-Metallbauteilen. Espenel Marie Pierre Louis). Пат. ГФР 881871, 2.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 2, 84 (нем.)]

В резино-металлических деталях, в особенности эластических подшипниках, в которых резина между ведущими и ведомыми металлич. частями подвергается предварительному напряжению (вследствие деформации не в направлении движения), между соприкасающимися поверхностями резины и металла помещают пластмассу, полимеризующуюся в течение определенного времени в определенном температурном интервале, причем предварительное напряжение резины остается практически постоянным. Если более высокую удельную поверхностную нагрузку несет только одна соприкасающаяся поверхность металлич. части, то слоем пластмассы обкладывают только ее. Пластмасса получается из плавкого и твердеющего фенольного производного окиси этилена, по крайней мере, с двумя группами окиси этилена в молекуле, или из р-ра мономера или смеси мономеров, полимеризующихся ниже 150° в присутствии щел. или кислого агента отвердевания. М. Л.

5199 П. Защитные покрытия для кабелей, рукавов и других изделий удлиненной формы. Кук, Симмондс (Protective coverings for electric cables, pipes and like elongated articles. Cook J. F., Simmonds G. H.] [British Insulated Callender's Cables Ltd]. Англ. пат. 714987, 8.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 573 (англ.)]

Покрытие для защиты от коррозии состоит из двух слоев. Один слой изготовляется из сырой резиновой смеси, не содержащей одного или нескольких в-в, необходимых для вулканизации при т-ре ~ 20° (напр., S и ускорителя). Другой слой представляет собой пластмассовую пленку, напр. из поливинилхлорида, имеющую значительно больший модуль упругости, чем резиновая смесь; в этом слое содержатся недостающие агенты вулканизации, с которыми он обладает меньшим сродством, чем резиновая смесь. Ю. Д.

5200 П. Защита целлюлозных волокон в шинах от теплового старения. Бакуолтер (Protection of tire cellulose fiber against heat aging. Buckwalter Howard M.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2665230, 5.01.54

Для защиты от разрушения вискозного волокна в каркасе покрышки при нагревании во время эксплуатации в резину покрышки вводят твердый адсорбент, пропитанный первичным органич. амином с т. кип. 75—340°, т. пл. ⩽150°, вызывающим набухание резины ⩾1% при испытании в течение 96 час. при 21° по стандартному методу ASTM. Амин диффундирует через резину, приходит в соприкосновение с целлюлозным волокном и защищает его от теплового старения. М. Л.

5201 П. Пластичные изделия, усиленные волокнистыми материалами на основе ароматических полиэфиров. Мейрик, Парри (Plastic articles reinforced with fibrous materials comprising aromatic polyesters. Meyrick T. J., Parry E. G.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 714502, 1.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 568 (англ.)]

Адгезия синтетич. волокна, особенно полиэтилентерефталатного шинного корда, к резине повышается при предварительной обработке красителями или агентами набухания волокна (или и тем и другим вместе). Для этого пригодны красители для ацетатного шелка и их производные, красители для меха, основные, азиновые и оксазиновые красители и др. Пример: 5 ч. шинного корда промывается 20 мин. при 60° в ванне, содержащей 0,02% продукта конденсации алкилфенола с окисью этилена и 0,01% аммиака с последующим отжимом и промывкой 90 мин. при 85° в р-ре 4-нитро-4'-аминоазобензола (0,05 ч. на 250 ч. воды). Затем корд промывается водой, сушится, погружается в 3%-ный р-р *n*, *n'*-дикарбимидодифенилметана в хлористом метилене и вновь сушится 30 мин. при 100°. Обработанный корд привулканизовывается к резиновому испытательному образцу (30 мин. при 141°); рецепт резины (в вес. ч.): смокед шитс 100, ZnO 50, стеариновая к-та 2, сосновая смола 2,5, S 2,75, меркаптобензотиазол 0,75, противостаритель 1. Прочность связи с резиной обработанного описанным способом корда равна 3,6 *кГ/см*, обработанного только диизоцианатом 1,18 *кГ/см* и необработанного 0,90 *кГ/см*. Если крашение производится в присутствии в ванне 1 ч. β-нафтола и окрашенный корд пропитывается латексом, содержащим резорцинформальдегидную смолу, то прочность связи достигает 4,5—5,4 *кГ/см*. Повышенное натяжение корда при пропитке латексом ухудшает адгезию. Ю. Д.

5202 П. Усовершенствование варочных камер (Perfectionnement aux noyaux pour vulcanisation) [Auto Tyre Services Ltd]. Франц. пат. 1038539, 29.09.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 2, 161 (франц.)]

Варочная камера, представляющая собой резиновую трубу, закрытую с обоих концов металлич. или резиновыми пробками и усиленную расположенными по концам жесткими деталями, расстояние между которыми поддерживается постоянным посредством траверсы, расположенной внутри камеры. Пробки снабжены приспособлением для надувки. Д. С.

5203 П. Тормозные колодки. Гог (Composition brake blocks. Gaugue C. L. E. de) [Johns-Manville Corp.]. Англ. пат. 700181, 25.11.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 3, 138 (англ.)]

Тормозные колодки для подвижного состава железных дорог с большой нагрузкой и тяжелых грузовых автомобилей изготовляются из смеси твердых частиц железа (45—70 вес. %), асбестового волокна (8—15 вес. %) и связующего из теплостойкой смеси из НК или СК, содержащей 60—70 вес. % неорганич. наполнителей и вулканизующих агентов и вулканизуемой на месте. Смесь может содержать также в-во, отверждающее смолу, эбонитовую крошку или жесткую сетку из черного металла (или и то и другое). Колодки обладают высоким коэфф. трения в сухом и влажном состоянии и хорошо сопротивляются износу. Пример: гранулированный чугун 50 ч., эбонитовая крошка с 60—70% неорганич. наполнителей 16—24 ч., асбестовое волокно 10—14 ч., GR-S 3—6 ч., жидкая фенольная смола 1,5—2,5 ч., S 1—2 ч., глет 3—7 ч. ZnO 3—5 ч. и сажа 0,7 ч. Ю. Д.

5204 П. Состав для тормозных колодок. Гог (Composition brake blocks. Gaugue C. L. E. de, Jr) [Johns-Manville Corp.]. Англ. пат. 720291,

15.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 133 (англ.)]. Доп. к англ. пат. 700181

Формовые тормозные колодки для железнодорожных вагонов с хорошими фрикционными свойствами во влажных и сухих условиях, с тормозящей силой, как у чугунных колодок, при втрое меньшем давлении воздуха, получают из 30—44,9 или 70,1—75 вес.% чугунных частиц, 8—40 вес.% асбестовых волокон и из связующей массы (теплостойкая смесь из НК или СК с 60—70% неорганич. наполнителей и вулканизующих в-в). Связующая масса может содержать 3—6% бутадиенстирольного каучука и 1,5—2,5% жидкой термореактивной фенолальдегидной смолы и наполнители (см. реф. 5203). М. Л.

5205 П. **Аппарат для удаления из бензобаков герметизирующих продуктов** (Appareil pour l'élimination des produits d'étanchéité des réservoirs d'essence) [Cee Bee Chemical Co.]. Франц. пат. 1063389, 3.05.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 4, 385 (франц.)]

Для удаления из бензобаков (в особенности, самолетных) герметизирующих обкладок из таких в-в, как, напр., пасты хромата Zn, вулканизованного тиокола, водн. дисперсий тиокола, буна N и т. п., применяют р-ритель удаляемого в-ва, в циркуляционном аппарате с распыляющим соплом, который позволяет рекуперировать растворитель. М. Л.

5206 П. **Устройство для введения порошкообразного материала в фильтрпрессы. Неколла** (Device for incorporation of pulverulent material in filter presses. Nekolla O. E.). Англ. пат. 716965, 20.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 72—73 (англ.)]

Питательная плита фильтрпресса снабжена отверстиями, заполненными порошкообразным материалом, с поперечным сечением, равномерно уменьшающимся в одну сторону. В случае усадки или уплотнения фильтруемый материал концентрируется, не образуя зазоров. Питательная плита формуется предпочтительно из эластомера, не набухающего в минер. маслах, для которых предназначен фильтрпресс. М. Л.

5207 П. **Способ крепления синтетического каучука к любым материалам. Блёмер, Гартнер** (Verfahren zur Verbinden von synthetischen Kautschuk mit Werkstoffen beliebiger Art. Blömer Alfred, Gartner Erich) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 878848, 8.06.53 [Rubber Abstrs. 1954, **32**, № 1, 25 (англ.)]

Для крепления применяют продукты циклизации СК, причем циклизация не доводится до потери растворимости в ароматич. или хлорированных углеводородах. В случае крепления к железу оно очищается пескоструйкой. М. Л.

5208 П. **Способ повышения производительности машин для измельчения вязких и эластичных отходов. Рейх** (Verfahren zur Leistungssteigerung von Zerkleinerungsmaschinen für zähe und elastische Abfallstoffe. Reich Hermann Friedrich Heinrich) [Gebr. Eirich]. Пат. ГФР 892676, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2724 (нем.)]

Перед измельчением в обычных машинах отходы обрабатывают в-вами, вызывающими набухание, напр., трихлорэтиленом, который затем рекуперируется. М. Л.

См. **также**: 4060; 1403Бх

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

5209. **Успехи в области пластических масс** (Fortschritte auf dem Gebiet der Kunststoffe. H. D.), Ind.-Anz., 1955, 77, № 15/16, 222—224 (нем.)

Обзор общих свойств и областей применения пластических масс. А. Ж.

5210. **Пластические массы как конструкционный материал. Гет** (Kunststoffe als Konstruktionselemente. Gäth R.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 6, 430—431 (нем.)

Перечислены области применения пластических масс в пром-сти. Е. Х.

5211. **Новый метод испытания упаковочных материалов на проницаемость паров органических веществ. Целерин** (Nová metoda ke zkoušení propustnosti obalového materiálu pro organické páry. Celerýn Jan), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 5, 202—204 (чеш.)

Чехословацким н.-и. ин-том упаковочных материалов разработан метод испытания пленок высокополимеров, основанный на проницаемости паров аллилизотиоцианата (I). Метод состоит в том, что прошедшие через пленку пары I поглощаются водн. р-ром NH_4OH, затем образовавшееся аллилпроизводное тиомочевины осаждают $AgNO_3$, а избыток $AgNO_3$ оттитровывают NH_4CNS. Приведена проницаемость паров I, определенная по этому методу для пергамина, ацетилцеллюлозы и поливинилхлоридного пластиката. Л. П.

5212. **Пластмассовые корпуса для мотоциклетных аккумуляторов. Валлох** (Kunststoff-Gefäße für Motorrad-Batterien. Walloch H.), Elektro-Technik, 1955, **37**, № 9, 63—64 (нем.)

Для корпусов аккумуляторов разработан новый очень прочный на удар сополимер — тенацит (I), который просвечивает настолько, что позволяет видеть уровень к-ты. Испытания образцов (вырезанных из корпусов аккумуляторов) на копре показали, что I имеет уд. ударную вязкость >70 *кг·см/см²*, при испытании падающим шариком корпуса из I выдерживали высоту 70 *см*. I во много раз превосходит полистирол также по стойкости к действию бензина. С. Ш.

5213. **Исследование влагопроницаемости органических материалов для двойного остекления. Соломин Н. В, Ярцев В. Г.**, Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1953, № 9, 1—8

Проведено исследование влагопроницаемости некоторых пластмасс и резин, применяемых для двойного остекления, при помощи специально смонтированной установки, условия работы которой приближались к условиям эксплуатации. Определены постоянные влагопроницаемости исследованных материалов в зависимости от кол-ва водяных паров, толщины пленки, площади образца, времени и градиента парц. давления водяных паров, а также выявлено влияние т-ры на скорость диффузии паров воды сквозь пленки. Исследования показали, что из применяемых для двойного остекления органич. материалов бутафоль, полистирол и поливинилхлорид обладают значительно большей влагопроницаемостью, чем морозостойкая резина. С. И.

5214. **Зависимость между потерями в весе и модулем упругости при нагревании поливинилхлоридного пластиката для изоляции проводов. Курахаси, Ито** (電線用 P. V. C コムパウンドの加熱減量とモジュラスの關係について. 倉橋紀元, 伊藤昭夫), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 5, 339—346, 394 (япон.; резюме англ.)

С целью замены испытания (старение в печи Гира) пластикатов поливинилхлорида на потерю в весе при нагревании исследовалась скорость потери в весе пластикатов, вызываемая улетучиванием пластификатора с поверхности образца при т-рах 120 и 130° и зависимость между модулем упругости и потерей в весе. Установлено наличие примерно линейной зависимости между модулем и потерей в весе. При исследовании серии образцов одного и того же состава можно устано-

вить по потере в весе степень ухудшения механич. свойств пластиката, однако эту зависимость трудно применить для суждения о качестве образцов различных пластикатов. С. Ш.

5215. **Некоторые свойства поливинилхлоридных соединений, применяемых для изолирования проводов. Курахаси, Ито** (電線用P. V. C.コムパウンドの品質について. 倉橋紀元, 伊藤昭夫) 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, **18**, № 5, 372—379, 395 (япон.; резюме англ.)

Исследованы различные свойства (зависимость сопротивления от т-ры, морозостойкость, зависимость удлинения от нагрузки и т. д.) пластикатов из поливинилхлорида, предназначенных для изоляции проводов на напряжение 600 *в*. Исследования проводились с целью повышения качества пластикатов и пересмотра существующих японских промышленных стандартов. С. Ш.

5216. **Полиамидные смолы и их применение в промышленности. Власова К. Н.**, Хим. пром-сть, 1954, № 8, 470—477

Приведен обзор р-ций образования, строения, методов получения и применения полиамидных смол, а также рассмотрены пути изменения их свойств (увеличение растворимости, повышение эластичности и др.) Л. П.

5217. **Полисилоксаны. Каупп и** (Silicones. Kaupp i T. A.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 537—540 (англ.)

Дан обзор основных свойств и областей применения полиорганосилоксанов в качестве электроизоляционных материалов, антикоррозионных термостойких покрытий, для слоистых пластиков и пеноматериалов, для обработки бумаги, ткани, керамики, кожи и других материалов для придания им водостойкости. Библ. 6 назв. А. Ж.

5218. **Свойства и применение полиорганосилоксанов. Роз** (Silicones. Properties and uses. Rose Kenneth), Mater. and. Methods, 1955, **41**, № 2, 109—124 (англ.)

Описаны общие свойства и области применения материалов на основе кремнийорганич. полимеров—масел, смазок, электрич. изоляции, каучука. Приведены типовые данные, характеризующие свойства этих материалов и стандарты ASTM на кремнийорганич. каучук. А. Ж.

5219. **Катализаторы. Райболт** (Catalysts. Rybolt C. H.), Mod Plast., 1954, **32**, № 1A, 612, 616 (англ.)

Обзор катализаторов для отверждения термореактивных (в том числе и эпоксидных) смол и инициаторов для полимеризации ненасыщ. мономерных соединений и полиэфиров, модифицированных стиролом. Отмечено, что в последнее время в качестве эффективного катализатора отверждения для эпоксисмол предложен 3-диэтиламинопропиламин. Л. П.

5220. **Химические и пластические свойства гнили красного кедра. Мак-Лин, Гарднер** (Some chemical and plastic properties of western red cedar butt rot. MacLean H., Gardner J. A. F.), J. Forest Prod. Res. Soc. 1953, **3**, № 4, 35—37, 72 (англ.)

При замене муки из скорлупы грецких орехов, применяемой в качестве наполнителя в фенолформальдегидных клеях для клейки фанеры, бурой гнилью комлей красного кедра установлено, что при этом повышается вязкость клея и прочность клеевого шва, причем попытки предупредить повышение вязкости оказались безуспешными. Хим. исследования показали, что в бурой гнили в результате биологич. разрушения лигноцеллюлозы содержится много лигнина, хорошо растворяющего в щелочах и обладающего реакционной способностью вследствие высокого содержания в нем фенольных гидроксильных групп. Растворимая в щелочах часть лигнина (65% от сухого веса) вступает в р-цию с фенолформальдегидной смолой, повышая при этом клеящую способность клеев. Установлено также, что эта растворимая в щелочах часть лигнина может заменить 50% обычно применяемой в клеях фенолформальдегидной смолы без ухудшения качеств (вязкость, прочность, срок службы) клея в сравнении с обычно применяемыми в фанерной пром-сти клеями. Е. Х.

5221. **Крупные прессизделия из пластиков. Кемпбелл** (Large plastic moldings. Campbell John B.), Mater. and Methods, 1953, **38**, № 6, 91—95 (англ.)

В основе современных тенденций к увеличению размеров и веса прессизделий лежат принципы улучшения качества прессматериалов, мощное прессовое оборудование и применение предварительного ВЧ-нагрева. Для изготовления таких изделий применяются исключительно термореактивные материалы. Приведены достоинства и недостатки крупных изделий, сделан краткий обзор основных свойств (механич., тепловых, диэлектрич.) фено-, амино- и меламинопластов и перечислены правила конструирования изделий из пластмасс (22 пункта). Е. Х.

5222. **Формы для производства слоистых пластиков на основе стекловолокна и полиэфирных смол. Леже** (Quelques aspects de la technologie des moules pour stratifiés verre-plastiques. Leger R.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 8, 25—28 (франц.)

Обзор сравнительных преимуществ (по стоимости, сроку службы, по достижимой точности размеров изделий, по чистоте поверхности, по длительности цикла формования) форм из гипса, дерева, смол, металлов, специального чугуна для формования слоистых изделий на основе полиэфирных смол и стеклоткани. Е. Х.

5223. **Стеклопластики — 1. Конструкционный материал для морского флота.—** (Reinforced plastics —1. A structural material for marine application.—). Ship and Boat Builder, 1955, **8**, № 2, 52—56 (англ.)

Описаны методы изготовления и преимущества стеклопластика (С) как конструкционного материала, в частности для постройки корпусов мелких судов, так как С устойчивы к воздействию морской воды, отличаются большой продолжительностью срока службы, не подвержены коррозии, не гниют, не повреждаются морскими буравцами. Кроме того, корпуса судов из С очень редко требуют ремонта. Механич. свойства С определяются: ориентацией волокон, содержанием стекла и связующего, наличием воздушных включений, равномерностью распределения смолы и стекла и степенью адгезии между ними. Сопоставление показателей прочности на разрыв и сжатие стали, сплавов титана, магния, алюминия и отдельных видов С показывает, что последние не уступают металлам, обладая в то же время меньшим уд. весом. Проект стандарта на С для морского флота предусматривает 5 групп этих материалов, в зависимости от механич. свойств (прочности на изгиб и модуля изгиба в сухом и влажном состоянии, прочности на растяжение и сжатие). Приведены соображения о креплениях отдельных деталей из С. На графиках показана зависимость прочностей на растяжение и изгиб и модулей упругости и изгиба от содержания стекла в С. При хорошем качестве изготовления деталей и тщательном контроле применяемых материалов отклонения в прочности не должны превышать 15—20%. С. И.

5224. **Материалы для конструкций, применяемых при высоких температурах. Кац** (Sandwich mate-

rials for high temperature uses. Katz Irving), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 5, 92—95 (англ.)

Стеклопластики (С) являются легкими и прочными материалами, сравнительно мало теряющими прочность при повышенных т-рах. В качестве связующих для С применяются модифицированные полиэфиры триаллилциануратов, силиконовые и некоторые фенольные смолы; каждое из этих связующих обладает своими характерными особенностями при отверждении и сообщает С свои специфические свойства. Слоистые конструкции (в виде сандвича) изготовляются обычно из листов С, между которыми помещаются пластмассы в виде сотов или имеющие поры. Кратко описаны способы изготовления таких конструкций и методы их испытания. С. И.

5225. **Иониты (ионообменивающие смолы). Браво-Орденес** (Resinas de intercambio ionico. Bravo Ordenes Raúl), Colegio farmac., 1954, **11**, № 137—138, 85—93 (исп.)

Изложены различные теории механизма ионообмена. Описаны физ. и хим. свойства ионитов. Указаны методы их получения и области применения. Л. П.

5226. **Клеи и склеивание. Части 17, 18, 19, 20, 21, 22. Хайлер** (Glues and gluing. Part 17, 18, 19, 20, 21, 22. Hyler John E.), Southern Lumberman, 1953, **187**, № 2336, 59—60, 62, 64, 86; 49—50; 51—52, 54, 56, 86; № 2336-а, 57—58, 60—61; № 2340, 55—57, 60; № 2341, 61—62, 64, 84 (англ.)

Дан обзор ряда фирменных клеев для деревообрабатывающей и фанерной пром-сти, описываемых под их торговыми названиями. Описаны: внешний вид клеев, их упаковка, условия хранения, жизнеспособность, рецептуры, применяемые наполнители, области применения, режим склеивания и способы очистки оборудования. Фенолформальдегидные клеи описаны в частях 17, 18 и 19, резорциновые — в 20 и 21, мочевиноформальдегидные — в 21 и 22. Части 13—16 см. РЖХим, 1955, 38840. И. Э.

5227. **Вопросы склеивания при производстве пианино. Тринкл** (Gluing problems in a piano factory. Trinkle Carl), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, **3**, № 4, 18—21 (англ.)

Мочевиноформальдегидные смолы с успехом заменяют растительные клеи при изготовлении некоторых деталей пианино. Даются указания о способах устранения пятен, появляющихся при склеивании на поверхности деталей, и о мерах, обеспечивающих хорошее качество фанерованных щитов, склеиваемых этими смолами. Описан метод определения момента, когда отверждение смолы в детали достигает 100%, даже в наиболее трудном для отверждения месте. Е. Х.

5228 Д. **Агрегативная устойчивость положительно заряженных латексов полистирола. Кертес Ю.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 954

5229 П. **Гранульная полимеризация ненасыщенных органических соединений, содержащих в молекуле группу $CH_2{=}C\langle$. Хейуорд, Элли, Хоэнштейн** (Pearl polymerisation of unsaturated organic compounds which contain a $CH_2{:}C\langle$ group in the molecule. Haward Robert N., Elly Joyce, Hohenstein Walter P.). Канад. пат. 499262, 19.01.54

Патентуется процесс гранульной полимеризации или сополимеризации ненасыщ. органич. соединений, содерж. группу $CH_2{=}C\langle$ в водн. суспензии в присутствии суспендированных мелкодисперсных частиц нейтр. фосфата Ca, имеющего отношение $CaO : P_2O_5$ не менее 1,35. Объемное отношение мономера к воде в суспензии поддерживается от 1 : 3 до 3 : 2. Фосфат Ca получается взаимодействием фосфорной к-ты и водн. суспензии извести (содержащей не более 5 вес. % извести) при т-ре ~90°. До прибавления фосфата Ca водн. суспензия мономера или смеси мономеров выдерживается при т-ре полимеризации в течение 10—45 мин. С. Ш.

5230 П. **Эмульсионная полимеризация в присутствии соли железа и водорастворимой перекиси. Бриттон, Ле-Февр** (Emulsion polymerization in the presence of an iron salt and a water-soluble peroxide. Britton Edgar C., Le Fevre Walter J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 494631, 21.07.53

Патентуется метод полимеризации моновинильного органич. соединения, содержащего винильную группу, соединенную с атомом C ароматич. ядра (напр., стирола), или алифатич. диолефина с сопряженными двойными связями в водн. эмульсии. Метод отличается тем, что полимеризация проводится при т-ре 50—150° (напр. при 70—100°) в эмульсии, имеющей pH 1,5—3 (предпочтительно 2 —2,8) и содержащей первоначально водорастворимую перекись (напр., 0,1—1,0% H_2O_2 от веса стирола) в кол-ве, достаточном для того, чтобы вызвать полимеризацию и инициировать ее в течение всего периода р-ции со скоростью, большей, чем в отсутствие перекиси; эмульсия содержит также соль железа и неорганич. к-ты, совместимую с эмульсией и способную ионизироваться с образованием положительных ионов железа. Эта соль применяется в кол-ве 0,01—500 вес. ч. Fe на 1 млн. ч. полимеризующихся органич. соединений. Процесс проводится до получения полимера желаемого мол. веса. Полимеризацией алифатич. диолефина с сопряженными двойными связями в описанных выше условиях при 50—100°, pH водн. эмульсии 2—2,8 и кол-ве соли Fe 1—500 вес. ч. Fe на 1 млн. ч. мономера получают липкий полимер. С. Ш.

5231 П. **Метод полимеризации и получаемые при этом продукты. Нодзаки** (Method for polymerization and products produced thereby. Nozaki Kenzie) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 499577, 26.01.54

Предварительно полученный высокомолекулярный линейный полимер добавляется к композиции, содержащей не менее одного способного полимеризоваться олефинового соединения, имеющего по крайн й мере одну группу $\rangle C{=}C\langle$, с последующим механич. перемешиванием образовавшейся жидкой смеси достаточно интенсивным для того, чтобы вызвать деструкцию упомянутого полимера. Напр., смесь, содержащая 0,05—2 ч. высокомолекулярного полимера метакрилонитрила на 100 ч. его мономера, для механич. разрушения полимера, освобожденная от O_2, пропускается в инертной атмосфере через узкие сопла со скоростью не менее 100 вес. ч. в 1 мин. Способ получения нового типа сополимера включает смешение небольшого кол-ва относительно высокомолекулярного линейного полимера (из мономера, содержащего группу $\rangle C{=}C\langle$) не менее, чем с одним жидким мономером, имеющим группу $CH_2 = C\langle$ (последний отличен от мономера, из которого построен упомянутый выше полимер) и механич. перемешивание смеси при встряхивании ее со скоростью 330 раз в 1 мин. Новый тип сополимера может содержать макромолекулы, построенные из двух различных линейных групп звеньев, связанных преимущественно «хвост к хвосту» первичными хим. связями. Первая группа звеньев получается разрывом цепи высокомолекулярного линейного полимера, вторая —

из способного полимеризоваться мономера, содержащего не менее одной группы $>C=C<$. С. Ш.

5232 П. **Полимеризация этилена в присутствии никеля или кобальта на активированном угле.** Питерс, Эверинг (Polymerization of ethylene with nickel or cobalt on activated carbon. Peters Edwin F., Evering Bernard L.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2692261, 19.10.54

Этилен полимеризуется в присутствии катализатора состава Ni/C, Co/C или (Ni + Co)/C в среде жидких углеводородов (алканов, содержащих более 3 атомов C, циклоалканов или ароматич. углеводородов), взятых в кол-ве не менее 10 вес. % от смеси, при 10—300° и давлении не менее 3,5 *ати*. Полимерные продукты с мол. весом не менее 300 выделяют из реакционной смеси. Л. П.

5233 П. **Улучшенный способ получения полиэтилена.** Фуско (Perfectionnements aux procédés de préparation de polymères d'éthylène. Fusco Victor C.) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат. 1064326, 12.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 724 (франц.)]

Этилен полимеризуют в водн. среде, содержащей 0,5—2 вес. % (от воды) калийного мыла, практически не содержащего солей, K_2CO_3 в кол-ве (не менее 2 вес. % от воды), достаточном для поддержания щел. р-ции в течение всего процесса полимеризации, и 1—2 вес.% персульфата калия. Р-цию ведут под давлением выше 470 *ати* при 80—115°. Ю. В.

5234 П. **Получение твердого полиэтилена.** Мак-Артур, Логан (Perfectionnements aux procédés de fabrication de polyéthylène à l'état solide. McArtur Richard E., Logan James S.) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат. 1058222, 15.03.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 981 (франц.)]

Полимеризацию C_2H_4 проводят в присутствии небольшого кол-ва катализатора — озонида ненасыщ. органич. соединения, под давлением, проводя полимеризацию при общих условиях в отношении давления и т-ры. О. С.

5235 П. **Получение эмульсий полиэтилена.** Ларсон (Preparation of polymeric ethylene emulsions. Larson Alfred T.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 499162, 12.01.54

Патентуется непрерывный двухступенчатый процесс непосредственного получения эмульсий полиэтилена, по которому в первой стадии получается неэмульгированный полимер путем полимеризации этилена под давл. >50 *ат* и при т-ре выше 100° в присутствии катализатора. Во второй стадии после образования полимера, но до снятия давления в реакционную смесь, содержащую полимер, вводится эмульсионная среда и эмульгатор, после чего образовавшаяся стойкая эмульсия полимера выгружается при атмосферном давлении. Этим путем может эмульгироваться как высокомолекулярный полиэтилен, так и его сополимеры с другими мономерами. Дисперсионная среда вводится в кол-ве 20—80% от веса полимера, а эмульгатор — в кол-ве 0,5—50% от веса дисперсионной среды. С. Ш.

5236 П. **Процесс обработки полиэтилена и образование покрытия.** Хортон (Process for treating polyethylene and coated product. Horton Paul V.) [Plax Corp.]. Пат. США 2668134, 2.02.54

Поверхность полиэтилена, предназначенная для склеивания с какой-либо другой поверхностью, предварительно обрабатывается в ванне с H_2SO_4 и бихроматом натрия, промывается и склеивается с этой поверхностью полярным клеем. М. В.

5237 П. **Комплексы $ZrCl_4$ и простых эфиров как катализаторы полимеризации при низких температурах.** Эрнст, Томас (Zirconium tetrachloride-ether complexes as low temperature polymerization catalyst. Ernst John L., Thomas Robert M.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2682531, 29.06.54

Способ полимеризации изоолефинов, содержащих 4—8 атомов C, состоит в том, что исходный мономер полимеризуется при т-ре от —20 до—165° в присутствии катализатора — комплекса $ZrCl_4$ и простого эфира ф-лы R — O — R', где R и R' — органич. радикалы А. Ж.

5238 П. **Способ получения углеводородных полимеров.** Кофи, Пирсон (Process of preparing hydrocarbon polymers. Calfee John D., Pearson John H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 497857, 24.11.53

Способ получения линейных углеводородных полимеров путем полимеризации при т-ре от —20 до —150° алифатич. диолефинов с сопряженными двойными связями (напр., бутадиена-1,3) отличается тем, что катализатором является безводн. фтористый водород и полимеризация ведется в присутствии инертного галоидированного алифатич. р-рителя, растворяющего мономер и HF, с т-рой кипения не выше 25°, напр. этилиденфторида. В процессе р-ции р-р HF вводится в р-р мономера, и по завершении процесса полимер извлекается из смеси. Д. С.

5239 П. **Полимеры 1,3-бутадиена, способ их получения и композиции на их основе.** Миллер (Polymers of butadiene-1,3, process of making them, and compositions containing same. Miller Henry C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2708639, 17.05.55

Патентуется маслоподобный полимер 1,3-бутадиена, который образует пленку, сохраняющую эластичность после 18 час. нагревания при 130°. Полимер получается при полимеризации бутадиена при т-ре от —20 до +20° в присутствии комплекса BF_3 и диэтилового эфира и воды в кол-ве 0,1—1,4 моля на 1 моль комплекса. А. Ж.

5240 П. **Получение высокомолекулярных полимеров.** Берг, Мадер (Verfahren zur Herstellung höchstmolekularer Polymerisationsprodukte. Berg Herbert, Mader Herbert). Пат. ГФР 891450, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 207 (нем.)]

Способ получения полимеров большого мол. веса полимеризацией соединений, содержащих только один атом галоида, связанный с атомом C винильной группы, отличается тем, что исходный мономер для очистки обрабатывают 25—60%-ным NaOH или KOH в некоторых случаях при повышенной т-ре, и после удаления щелочи мономер или смесь мономеров полимеризуют при умеренной т-ре, не допуская образования низкомолекулярных полимеров или загрязнений, обрывающих растущую полимерную цепь. Полимеризация может проводиться в водн. эмульсии в присутствии водорастворимых производных поливинилового спирта. Получаемые полимеры используются для пластич масс. А. Ж.

5241 П. **Методы полимеризации хлортрифторэтилена** (Methods of polymerizing chlorotrifluoroethylene) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 703096, 27.01.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 5, 210 (англ.)]

Хлортрифторэтилен полимеризуется в суспензии, содержащей воду, мономер, перекисный инициатор (напр., *трет*-бутилпербензоат), соль металла группы железа, которая растворима в мономере (напр., фосфат, бензоат или стеарат Fe или смесь $FeSO_4$ с небольшим кол-вом лимонной к-ты) и водорастворимый восстановитель. Процесс проводится в автоклаве при pH

от 2,3 до 4 при т-ре ниже 35° в течение времени, достаточного для доведения полимеризации до желаемой степени. Образующийся полимер имеет т-ру размягч. выше 220°. С. Ш.

5242 П. **Усовершенствование композиций на основе полифторуглеводородов.** **Раднер** (Perfectionnements apportés aux produits résineux fluorocarbonés et aux composés contenant ces produits. Rudner Merritt A.) [United States Gasket Co.]. Франц. пат. 1063805, 7.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 3, 487 (франц.)]

Патентуются композиции на основе полифторуглеводородов, отличающиеся тем, что часть их поверхности модифицируется введением в смолу металла или неметаллич., напр. кварцевого или керамич. материала. Л. П.

5243 П. **Теломеры и способ их получения** (Telomers and process of producing same) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 702788, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9111 (англ.)]

Способ состоит в облучении УФ-светом смеси трифторхлорэтилена и алкильного или арильного эфира кремневой к-ты. Так, после облучения в течение 1—2 час. жидкая смесь из 80 об. % трифторхлорэтилена и 20 об. % $(C_2H_5O)_4Si$ становится вязкой, а после 36 час. облучения объем вязкой жидкости уменьшается до $\sim$1/3 первоначального объема, и маслянистая масса затвердевает при комнатной т-ре. Полученный продукт обугливается только при т-ре $>$250°. Образующиеся в-ва применяются в качестве полупродуктов в произ-ве пластиков. Я. К.

5244 П. **Пластические фунгицидные композиции** (Compositions plastiques fongistatiques.) [Consortiijum de Produits Chimiques et de Synthèse]. Франц. пат. 1051728, 19.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 934 (нем.)]

Пластическая масса, устойчивая против грибка, получается из поливинилхлорида или из сополимера винилхлорида в смеси с три-(2 хлорэтил)-фосфатом (25—100%) и диоктилфталатом (75—0%) в качестве пластификатора и фунгицида. Ю. В.

5245 П. **Процесс стабилизации размеров ориентированных пленок кристаллических сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом.** **Абби** (Process for dimensionally, stabilizing oriented films of crystalline vinylidene chloride-vinyl chloride copolymers. Abbey A.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 692430, 3.06.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 8, 312 (англ.)]

Усовершенствованный процесс состоит в нагревании пленки при т-ре на 20—40° ниже ее т-ры размягчения в течение 30—120 сек. в натянутом состоянии для предотвращения усадки, ослаблении натяжения до такой степени, чтобы пленка могла скользить, и дальнейшем нагревании 30—120 сек. при т-ре на 100—20° ниже первоначальной с охлаждением до т-ры ниже 100°. С. Ш.

5246 П. **Способ изготовления труб с неслипающимися стенками из поливинилхлорида кристаллической структуры.** **Айронс** (Process for the manufacture of crystalline vinylidene chloride polymer tubing whose walls do not cohere. Irons C. R.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 708800, 12.05.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 8, 366 (англ.)]

Трубы из поливинилхлорида, пригодные для изготовления упаковочной пленки, получаются выдавливанием полимера в охлаждающую ванну, где трубы переохлаждаются, сжимаются и наполняются смазывающей жидкостью с последующей вытяжкой для ориентации. В нагретую трубу между мундштуком и поверхностью смазывающей жидкости вводят тонкоизмельченный порошок (слюду, крахмал, стеарат Zn или тальк), суспендированный в токе газа, подаваемом непрерывно и с постоянной скоростью, который покрывает внутреннюю поверхность стен трубы и частично проникает вглубь материала, препятствуя слипанию. Л. П.

5247 П. **Способ получения продуктов конденсации производных фурана** (Procédé de préparation d'un produit de condensation de dérivés furaniques et des resines qui en découlent) [E. F. S. I.). Франц. пат. 1052099, 22.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 686—687 (англ.)]

Фурфуриловый спирт или смесь фурфурола и тетрагидрофурфурилового спирта полимеризуется в присутствии $FeCl_3$, $AlCl_3$, минер. или органич. к-т или других кислых катализаторов с образованием полимера растворимого в спирте, этилацетате и диацетоновом спирте и используемого в качестве красок, клеев и т. п. Ю. В.

5248 П. **Продукты конденсации фурфурилового спирта.** **Нилсен** (Furfuryl alcohol condensate. Nielsen Erik. R.). Пат. США 2681896, 22.06.54

Способ конденсации и полимеризации фурфурилового спирта до образования стабильного промежуточного продукта конденсации состоит в нагревании спирта с активированным Al_2O_3 до тех пор, пока основная масса воды не будет удалена из продукта реакции. А. Ж.

5249 П. **Распределение диспергируемых в воде материалов в термопластичных полимерах.** **Коннелл** (Distribution of water-dispersible material throughout thermoplastic polymers. Connell John A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 499163, 12.01.54

Процесс равномерного распределения в водонерастворимом термопластичном полимере (напр., полиметилметакрилате) диспергируемого в воде материала (напр., красящего в-ва), инертного по отношению к полимеру, включает диспергирование материала в воде, в присутствии диспергирующего агента, смешивание водн. дисперсии с полимером, имеющим форму зерен размером 0,1—2 *мм* при общем содержании воды 0,15—0,9% от веса полимера, и пластикацию полученной смеси при т-ре на 5—83° выше т-ры текучести полимера. Содержание диспергирующего агента рекомендуется 0,1—3% от веса воды и красящего вещества. С. Ш.

5250 П. **Гонки для ткацких станков и способ их изготовления** (Loom picker and method of making same) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 687318, 11.02.53 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 1, A45 (англ.)]

Дешевые ткацкие гонки с длительным сроком службы прессуются из композиции, содержащей поливиниловый спирт, пластификатор и стеарат щел.-зем. металлов. Прессовочная композиция нагревается с пластикацией в присутствии воздуха при 160—170°. Б. К.

5251 П. **Ингибирование полимеризации.** **Николс** (Inhibition of polymerization Nichols William T.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2683163, 6.07.54

Полимеризация акрилонитрила ингибируется введением моноалкилового эфира гидрохинона (алкильная группа которого содержит 1—8 атомов C), в кол-ве 0,5—1000 ч. на 1 000 000 ч. акрилонитрила. А. Ж.

5252 П. **Способ производства сополимеров** (Procédé pour la production de copolymères) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1032182, 30.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5638 (нем.)]

Акрилонитрил сополимеризуется с виниловыми соединениями, содержащими в цикле один атом N, обладающий основными свойствами, как, напр., винилимидазол, винилэтилимидазол, в присутствии перекисных соединений. Полимеры хорошо окрашиваются, напр., кислотными красителями, азокрасителями и их комплексными хромовыми солями и трифенилметановыми красителями. С. Б.

5253 П. Полимерные композиции. Д'Алельо (Polymeric compositions. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2683128, 6.07.54

Композиция содержит не менее 80% полиакрилонитрила и замещ. мочевину ф-лы $(CH_3)_2NCONRR'$, где R и R'— алкил, содержащий менее 4 атомов С. А. Ж.

5254 П. Полимеризация производных алкилоламидов акриловой кислоты. Джонс (Polymerization of alkylolamides of the acrylic acid series. Jones Giffin D.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 497001, 20.10.53

N-дизамещенные α-замещенные акриламиды общей ф-лы $H_2C = C(R) - C(=O) - N(R')R''$ полимеризуются при обработке мономера водн. р-ром H_2SO_4, HCl или H_3PO_4, кислотность которого примерно равна кислотности 10%-ного р-ра H_2SO_4, в присутствии перекисного инициатора ($K_2S_2O_8$). В ф-ле R — алкил, арил, циклоалкил, аралкил; R'— алкилол; R''— алкил, алкилол, циклоалкил, арил и аралкил. В примерах приводятся N-метил-N-этилолметакриламид, N-метил-N-пропилолметакриламид, N-диэтилолметакриламид. В. П.

5255 П. Стабилизированый сополимер изоолефина и полиолефина и метод его получения. Крофорд, Морриссн (Stabilizéd isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and method of producing same. Grawford Richard A., Morrissey Richard T.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2681899, 22.06.54

Способ стабилизации сополимера изоолефина, содержащего 4—8 атомов С и концевую $=CH_2$-группу, и полиолефина, содержащего не менее 0,5 вес. % связанного брома, состоит в том, что в сополимер вводится силикат металла, находящегося во II группе периодической системы. А. Ж.

5256 П. Смешанные полимеры стирола с полимерными производными диолефинов (Interpolymers of styrene with polymeric derivatives of diolefines) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 714368, 25.08.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 12, 444 (англ.)]

Продукты, применяемые для покрытий или формования, получаются при смешанной полимеризации стирола с ненасыщ. резиноподобными полимерами алифатич. диолефинов с сопряженными двойными связями (напр., бутадиеном) в закрытом сосуде при т-ре 50—100° до перехода около половины стирола в полимер, после чего т-ра поднимается до 100—175°. Б. К.

5257 П. Смешанные полимеры. Вулф, Николи (Interpolymers. Wolf R. J., Nicolay A. A.), [Coodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 690076, 8.04.53 [Brit. Plast. Federat. Abstrs, 1953, Ser. 8, № 5, 309 (англ.)]

Сополимеры винилхлорида и стирола получаются в присутствии алкилакрилата любым способом полимеризации. Для получения латекса мономер берется в виде эмульсии. Отсутствие воздуха ускоряет реакцию. Ю. В.

5258 П. Способ полимеризации бутадиена и его производных или их смесей с другими полимеризующимися соединениями. Мейзенбург, Денстедт, Цаукер (Verfahren zur Polymerisation von Butadienen oder von Mischungen derselben mit anderen polymerisierbaren Verbindungen. Meisenburg Kurt, Dennstedt Ingofroh, Zaucker Ewald). Пат. ГДР 6218, 7.12.53

Полимеризация бутадиена и его производных или их смесей с другими полимеризующимися соединениями (напр., стиролом и акрилонитрилом) в водн. эмульсии в присутствии S-содержащих соединений проводится с небольшим кол-вом растворимых в смеси исходных мономеров диалкилксантогендисульфидов или дибензойнокислого эфира тетрасульфида. Напр., растворяют 0—5 вес. ч. диизопропилксантогендисульфида в 69 вес. ч. бутадиена, р-р эмульгируют в 200 вес. ч. 5%-ного р-ра олеата Na, содержащего 0,3 вес. ч. персульфата аммония. После длительного перемешивания (несколько дней) получают растворимый пластич. полимер; тетрасульфид метилового эфира дибензойной к-ты (0,1 вес. ч.) растворяют в 47,5 вес. ч. хлорбутадиена в 2,5 вес. ч. феноксипропеноксида. Этот р-р эмульгируют в 50 вес. ч. 2%-ного р-ра олеата Na; получают растворимый продукт полимеризации с хорошим выходом, способный легко перерабатываться. Л. П.

5259 П. Сополимеры винилацетата с олефинами и образующиеся при этом пластифицированные виниловые смолы. Денисон, Ступс (Olefin-vinyl acetate copolymers and vinyl resins plasticized therewith. Denison Walter A., Stoops William N.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 505689, 7.09.54

Жидкие сополимеры получаются при сополимеризации винилацетата с моноолефиновыми углеводородами, имеющими 2—4 атома С (напр., этилен, пропилен, изобутилен); указанные сополимеры содержат 60—80 вес.% связанного винилацетата (62—75% в случае этилена, 64—75% для пропилена и изобутилена) и обладают средним мол. в. 350—1200 (500—1200 в случае этилена и 500—1100 для пропилена и изобутилена). А. Д.

5260 П. Улучшение способа получения сополимеров акрилонитрила (Perfectionnements relatifs à un procédé de préparation de copolymères d'acrylonitrile) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1038665, 30.09.53 [Chemie et industrie 1953, **70**, № 6, 1122 (франц.)]

Для получения сополимеров смесь 40—98 вес. % акрилонитрила и 2—60% винилацетата, стирола или α-метилстирола вводят в водн. среду, нагретую до т-ры кипения и содержащую инициатор и стабилизатор эмульсии. Кол-во добавляемых в-в должно обеспечивать постоянство т-ры кипения в водн. среде. Ю. В.

5261 П. Маслорастворимые сополимеры диалкилфумарата и винилового эфира и способ их получения. Манди, Роджерс (Framställning av oljelösliga sampolymerer av dialkylfumarat och en vinylester samt komposition av nämnda sampolymer och en större halt kolväteolja. Munday J. C., Rogers D. T.) [Standard Oil Development Co.]. Швед. пат. 141791 25.08.53

Способ получения маслорастворимых сополимеров отличается тем, что виниловый эфир жирной к-ты полимеризуется вместе с диалкиловым эфиром фумаровой к-ты, алкильные группы которого содержат 8—18 атомов С. К. Г.

5262 П. Сополимеры эфиров итаконовой и акриловой кислоты. Ван-Хорн, Неэр (Copolymers of itaconates and acrylates. Van Horne Wiliam L., Neher Harry T.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2684355, 20.07.54

Маслорастворимый сополимер диалкилового эфира итаконовой к-ты и алкилового эфира акриловой к-ты содержит алкильные группы, имеющие 16—18 атомов С, и алкильные группы, имеющие 12 атомов С. Соотношение указанных выше алкильных групп в сополимере составляет соответственно от 1 : 1 до 1 : 5. Кол-во одного из эфиров в сополимере составляет не менее 20%, а кол-во другого эфира дополняет композицию до 100%. А. Ж.

5263 П. Продукты сополимеризации эфиров полимерных многоатомных спиртов и эфиров метакриловой кислоты. Юшка, Ханл (Interpolymerization products of polymeric polyhydric alcohol esters with methacrylic acid ester monomers. Yuska Henry, Hanle John E.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2684345, 20.07.54

Патентуется термопластичная смола, представляющая собой продукт сополимеризации сложного эфира

метакриловой к-ты и одноатомного спирта (содержащего 1—4 атома С) и сложного полиэфира, образующегося в результате этерификации полимерного многоатомного спирта жирной к-той, содержащей олефиновые связи. Молекулярное соотношение спирта и к-ты составляет соответственно 1 к 1—3,5, если к-та содержит сопряженные двойные связи, и 1 к 1—6,8, если к-та содержит несопряженные двойные связи. Полимерный многоатомный спирт содержит чередующиеся алифатич. цепи и ароматич. ядра, соединенные между собой атомом О, и имеет 5—20 ОН-групп в молекуле. А. Ж.

5264 П. **Композиции из синтетических смол, получающиеся из циклических продуктов присоединения диенов с сопряженными связями к β, γ-ненасыщенным спиртам. Николс** (Synthetic resin compositions prepared from the cyclic adduct of a conjugated diene and a β,γ,-unsaturated alcohol. Nichols Joseph) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2683126, 6.07.54

Способ получения мономерных термореактивных продуктов состоит в том, что смесь α,β-ненасыщенной дикарбоновой к-ты и циклич. продукта присоединения сопряженных диенов к β,γ-ненасыщенным спиртам нагревается при перемешивании в среде инертного газа, в присутствии летучей органич. жидкости, которая отгоняется в процессе нагревания в виде азеотропа с водой. Собранный дистиллат разделяют на составные части, летучую органич. жидкость возвращают в реакционную смесь, из которой затем окончательно отгоняют органич. жидкость и не вступившие в р-цию компоненты. А. Ж.

5265 П. **Способ полимеризации и материалы, получаемые при этом** (Procédé de polymérisation et matériaux obtenus par ce procédé) [Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques]. Франц. пат. 1052268, 22.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 11, ii686 (англ.)]

Полиэфиры, применяемые для покрытий и пропитки в произ-ве стекло- и асботекстолита, получаются при полимеризации или сополимеризации сложных эфиров малеиновой или фумаровой к-ты (диэтиленгликольмалеината) со стиролом в присутствии инициатора и ускорителя (перекиси бензоила) и вторичного или третичного аминоспирта. Б. К.

5266 П. **Способ получения легкорастворимых плавких искусственных смол. Хюгель** (Verfahren zur Herstellung von leichtlöslichen schmelzbaren Kunstharzen. Hügel Robert) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ГФР 892244, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6360 (нем.)]

Способ получения легкорастворимых плавких смол из CH_2O и ненасыщ. кетонов общей ф-лы $R — H_2C — —CO — C(R_1) = CH_2$ (R и R_1 — Н, алкил или арил) отличается тем, что 1 моль кетона в щел. р-ре конденсируется с 1—3 молями CH_2O и полимеризуется. Напр., 84 ч. метилизопропенилкетона смешиваются с 100 ч. 30%-ного CH_2O и 100 ч. 2 н. NaOH и нагреваются до кипения; светлый продукт р-ции выделяется в виде тяжелого масла. После отделения, нейтр-ции и промывки масло нагревают до 150°, причем образуется твердая, светложелтая, прозрачная смола, растворимая в бзл. И. Р.

5267 П. **Модифицированные продукты конденсации ненасыщенных альдегидов. Баллард, Уэтстон** (Modified condensation products of unsaturated aldehydes. Ballard Seaver A., Whetstone Richard R.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505507, 31.08.54

Полимер продукта конденсации α, β-ненасыщенного альдегида (полученного конденсацией альдегида при т-ре выше ~125°) частично гидролизуют с образованием группы сложного эфира. Патентуются смолы, содержащие подукты этерификации поликарбоновой к-ты полиатомным спиртом, полученные мягким окислением или восстановлением частично гидролизованного ненасыщ. альдегида. А. Е.

5268 П. **Смеси оксиалкилированных алкилфенолальдегидных смол. ДеГроте** (Mixtures of oxyalkylated alkyl phenol-aldehyde resins. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2626942, 27.01.53

Однородная трехкомпонентная смесь состоит из продуктов оксиэтилирования плавкой фенолальдегидной смолы, растворимой в органич. р-рителях и нерастворимой в воде. Смола представляет собой продукт взаимодействия дифункционального одноатомного фенола ф-лы RC_6H_4OH (R — углеводородный радикал, содержащий 4—18 атомов С и находящийся в положении 2,4 или 6 в ядре) и альдегида, содержащего не более 8 атомов С. Компоненты смеси содержат в своем составе несколько 2-валентных групп ф-лы $(—C_2H_4O—)_n$, причем у первого компонента n находится в пределах 2,0—2,4, считая на каждую ОН-группу исходной смолы, для второго компонента n находится в пределах 3,0—3,6 и для третьего — в пределах 4—4,8. Соотношения компонентов определяются областью на диаграмме трехкомпонентной системы, приложенной к описанию патента, и составляют (в вес. %) ~20—60 первого компонента, 20—60 второго компонента и 20—60 третьего компонента. Подобная трехкомпонентная смесь является более эффективным антиэмульгатором, чем любая двухкомпонентная смесь указанных продуктов, или любой из компонентов в отдельности. И. Р.

5269 П. **Оксиалкиленовые производные термопластичных смол. ДеГроте, Кейзер** (Certain oxyalkylated derivatives of fusible resins. De Groote Melvin, Keiser Bernhard) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2629704, 2629705, 2629706, 24.02.53

Гидрофильная смола представляет собой продукт оксиалкилирования окисью этилена (I) и окисью пропилена (II) плавкой, растворимой в органич. р-рителях и нерастворимой в воде фенолальдегидной смолы (III), которая является продуктом взаимодействия дифункционального фенола RC_6H_4OH (R — углеводородный радикал, содержащий 4—14 атомов С и находящийся в положении 2 или 4 в ядре) и монофункционального альдегида не более, чем с 8 атомами С. Соотношения компонентов в молекуле конечного продукта составляют ~50—70% **I**, 20—40% **II** и 5—20% **III** (все компоненты полностью реагируют между собой). По пат. 2629705, гидрофильная смола представляет собой аналогичный продукт, но с измененным соотношением компонентов, которое составляет 10—45% **I**, 28—57% **II** и 5—50% **III**. В соответствии с пат. 2629706 патентуется аналогичный продукт, соотношения компонентов в котором составляют 10—18% **I**, 78—87% **II** и 4—12% **III**. Точные соотношения компонентов определяются областями на диаграммах трехкомпонентных систем, приложенных к описаниям патентов. А. К.

5270 П. **Производство линейных полиэфиров. Друитт, Линколн** (Production of linear polyesters. Drewitt J. G. H., Lincoln J.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 707913, 28.04.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 361, 82—84 (англ.)]

Линейные полиэфиры получаются при конденсации циклич. карбоната гликоля (этиленгликоля и т. п.) с ароматич. n-дикарбоновыми к-тами (напр., с терефталевой, дифеноксиэтан-4,4'-дикарбоновой и др.), имеющими высокую т-ру плавления. Образующийся

полиэфир получается более качеств. за счет хорошего растворяющего действия карбоната гликоля по отношению к к-там, в результате чего реакционная смесь быстро становится гомогенной. В р-ции можно применять избыток циклич. карбоната. Повышение кол-ва карбоната с 1,3 моля до 2 молей на 1 моль терефталевой к-ты снижает т-ру плавления полиэфира по сравнению с полученным из гликоля; при этих соотношениях компонентов полимер еще кристалличен и сохраняет способность к прядению из расплава и ориентации. Для получения полиэфиров можно также применять смесь гликоля и циклич. карбоната. А. Ф.

5271 П. Линейные политерефталаты, растворенные в растворителе, содержащем трифторуксусную кислоту. Суит, Ван-Хорн, Ньюсам (Polymeric linear terephthalates dissolved in a solvent comprising trifluoroacetic acid. Sweet Sterling S., Van Horn Maurice H., Newsome Philip T.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710848, 14.06.55

Композиция состоит из полимера, имеющего элементарное звено ф-лы — O $(CH_2)n$ O(O=)C C_6H_4C(=O)— (n — число от 2 до 10) и растворенного в р-рителе, содержащем трифторуксусную кислоту. А. Ж.

5272 П. Получение полимеров пространственной структуры при действии полилактамов. Флори (Interlinking polymers with polylactams. Flory Paul J.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2682526, 29.06.54.

Способ увеличения мол. веса полиэфиров, содержащих в качестве единственных реакционноспособных групп не менее двух OH-групп, состоит в обработке полиэфира небольшим кол-вом полилактама, в котором находится не менее двух лактамных групп, связанных между собой по атомам N остатком поликарбоновой к-ты, и который не содержит других реакционноспособных групп. А. Ж.

5273 П. Способ получения модифицированных алкидных смол. Зейферт (Verfahren zur Herstellung modifizierter Alkydharze. Seifert Ernst) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Пат. ГФР 915745, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 705 (нем.)]

Алкидные смолы модифицируются дигидродициклопентадиенвиниловым эфиром до образования алкида, в процессе р-ции или по ее завершении. Продукты применяются в качестве лаков, клеев, как текстильные вспомогательные материалы, и для изготовления искусств. кожи. Ю. В.

5274 П. Отверждающиеся композиции (Zu harzartigen Produkten härtbare Mischung) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Швейц. пат. 289695, 1.07.53 [Chimia, 1953, 7, № 10, 242 (франц.)]

Композиция содержит продукт первичной конденсации, имеющий более одной эпоксигруппы в молекуле, и отвердитель, имеющий группу O = $P(OH)_2O$—. Ю. В.

5275 П. Получение полиацеталей. Эйделман (Polyacetal preparation. Adelman Robert L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2682532, 29.06.54

Полиацетали образуются при взаимодействии простых дивиниловых эфиров или дивиниловых эфиров гликоля с гликолями или полиспиртами в присутствии 0,01—5 вес. % сильных минер. к-т или их кислых солей при т-ре не ниже 15°. Полиспирты представляют собой полимерные алифатич. соединения, молекулы которых содержат более 100 атомов С. Углеродный атом, имеющий OH-группу, соединен с другими атомами С и не имеет других заместителей, кроме атомов водорода. А. Ж.

5276 П. Способ получения синтетической смолы. Путцер-Рейбегг (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Putzer-Reybegg Alfons V.) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГФР 903864, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4739 (нем.)]

Синтетические смолы получаются при взаимодействии метилольных производных фенола с одним или несколькими полимеризующимися соединениями, способными реагировать с OH-группами с образованием сложных и простых эфирных связей. При повышенной т-ре смесь способна конденсироваться и сополимеризоваться с одним или несколькими полимеризующимися соединениями. Напр., диметилолфенол, получаемый из фенола и CH_2O, нагревается со свободной метакриловой к-той до прекращения выделения воды. Вязкий р-р полимеризуется полностью в течение 42 час. при 80—90° с образованием светлого твердого хорошо формуемого продукта. Б. К.

5277 П. Производство термореактивных фенольальдегидных смол. Редферн (Production of thermosetting phenol-aldehyde resin condensation product. Redfern Donald V.) [American-Marietta Co., Adhesive, Resin and Chemical Division]. Пат. США 2631098, 10.03.53

Для получения термореактивной смолы смесь 1 моля одноатомного фенола (т. кип. 175—225°) и 1—1,5 моля альдегида (не содержащего иных функциональных групп) конденсируют в присутствии щел. катализатора. Особенность процесса состоит в том, что р-цию проводят ступенчато, добавляя щелочь частями и проводя стадию конденсации после каждого добавления щелочи. Конечный продукт р-ции растворим в воде и спирте. Для изготовления пресскомпозиции полученную смолу смешивают с термореактивным наполнителем и прессуют в горячем состоянии до перехода наполнителя в неплавкое нерастворимое состояние. Время прессования этой композиции составляет на 10—15% меньшую величину в сравнении с временем, требующимся для прессования композиции, связующее которой состоит из аналогичной смолы, полученной не по ступенчатому процессу. А. К.

5278 П. Способ производства материала из фенолформальдегидной смолы с целлюлозным наполнителем. Редферн (Method of producing cellulose mass and product. Redfern Donald V.) [American-Marietta Co., Adhesive, Resin and Chemical Division]. Пат. США 2631097, 10.03.53

Фенолформальдегидная смола для изготовления материала с целлюлозным наполнителем получается при взаимодействии 1 моля фенола с т. кип. 175—225° и 1—3 молей альдегида (не содержащего иных функциональных групп) в присутствии щел. катализатора. Р-цию проводят ступенчато, добавляя щелочь частями и проводя конденсацию после каждого добавления щелочи. Добавление щелочи прекращают, когда продукт р-ции обладает способностью растворяться в воде, после чего продукт конденсируют до такого состояния при котором водн. р-р смолы будет осаждаться при добавлении к нему спирта. Полученным р-ром смолы обрабатывают целлюлозное волокно, пропитанное водн. р-ром к-ты, в результате чего на волокне осаждается смола, находящаяся в нерастворимом состоянии. Полученную массу обезвоживают и отверждают при нагревании с образованием однородного монолитного продукта. А. К.

5279 П. Способ получения стабильных водных дисперсий смол. Лоренц (Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Harzdispersionen. Lorentz Guido) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 878556, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 4, 10113 (нем.)]

Способ получения стабильных водн. дисперсий ксилолформальдегидных смол отличается тем, что жидкую смолу диспергируют в воде с помощью поливинилового

спирта или его водорастворимого производного, либо водн. р-р поливинилового спирта приливают при перемешивании к жидкой или растворенной смоле; в дисперсию можно добавить также отвердители и стабилизаторы; таким образом получают стойкие дисперсии, не содержащие мыл. Так к 200 ч. смолы резольного типа медленно приливают при интенсивном перемешивании 75 объемн. ч. 5%-ного водн. р-ра поливинилового спирта; получают 50%-ную стабильную водн. дисперсию смолы. Л. П.

5280 П. Отвердитель для мочевиноформальдегидных смол (Latent curing catalyst for urea-formaldehyde condensates) [Monsanto Chemical Co.] Австрал. пат. 157257, 15.07.54

Композиция, применяемая в качестве катализатора отверждения водн. р-ров продуктов конденсации мочевины с формальдегидом, содержит преимущественно смесь водорастворимых солей моноэтаноламина и диэтаноламина, присутствующих в молярных соотношениях, соответственно, от 3 : 1 до 1 : 3, и имеет pH от 7 до 9 при 35%-ной конц-ии. Патентуется также апретура для текстильных изделий, содержащая катализатор и продукт конденсации. А. Д.

5281 П. Улучшенный способ приготовления мочевиноформальдегидных смол (Procédé perfectionné de préparation de résines urée-formaldéhyde) [Société Française Beckacite]. Франц. пат. 1038569, 30.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1122 (франц.)]

Конденсируют с формальдегидом мочевину и уретан многоатомного спирта, содержащий по крайней мере одну свободную OH-группу. Ю. В.

5282 П. Получение полиамидов. Линколн (Production of polyamides. Lincoln James) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 506700, 19.10.54

Патентуются линейные полиамиды и способ их получения, отличающийся тем, что β-аминокарбоновые к-ты, в которых α-углеродный атом полностью замещен нереакционноспособными группами (напр., аминотриметилуксусная к-та), нагреваются при 150—300° до образования полимера. Патентуются также линейные полиамиды, образующие при гидролизе указанные кислоты. Л. П.

5283 П. Способ получения полиамидов. Хопф, Уфер, Кохендёрфер (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Hopff Heinrich, Ufer Hanns, Kochendöerfer Gerd) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 895977, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1839 (нем.)]

Полиамиды образуются при конденсации солей *n*-фенилендипропионовой к-ты и диаминов с образующими полиамиды аминокарбоновыми к-тами. Напр., ε-капролактам, соль *n*-фенилендипропионовой к-ты и гексаметилендиамина и адипиновая к-та конденсируются в водн. среде под давлением при 280°. Получаются водостойкие прессматериалы. И. Р.

5284 П. Способ получения полиамидов. Хопф, Уфер (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Hopff Heinrich, Ufer Hanns) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 913475, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 706 (нем.)]

Полиамиды получают конденсацией двухосновных к-т и диаминов и (или) аминокислот или амидообразующих производных этих в-в. Отличие способа состоит в том, что для конденсации применяют диамины, имеющие в цепи по крайней мере 2 атома O, разделенных не менее, чем 6 атомами C. Напр., для получения полиамида используется смесь, содержащая адипиновокислый гексаметилендиамин, ε-капролактам, адипиновую к-ту и соль адипиновой к-ты и 1,6-гександиолди-γ-аминопропилового эфира или 1,10-декандиолди-γ-аминопропилового эфира. Продукты применяются для получения пленки и волокна. Ю. В.

5285 П. Способ получения продуктов конденсации. Хопф, Уфер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Hopff Heinrich, Ufer Hanns) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 896113, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1840 (нем.)]

Продукты поликонденсации получаются при нагревании соединений, образующих полиамиды, или их продуктов конденсации (или их смесей с бифункциональными соединениями, содержащими подвижный атом H) не менее чем с эквивалентным кол-вом диизоцианатов. В р-цию могут также вводиться незначительные кол-ва более высокофункциональных полиизоцианатов. Для этой цели используются гексаметилендиизоцианат как таковой или в смеси с диизоцианатодиксилилметаном, а также ε-капролактам, адипиновокислый гексаметилендиамин, 4,4'-диаминодициклогексилметан или -этан. Полимеры используются для получения пленок, волокон, лаков и т. п. И. Р.

5286 П. Способ деполимеризации и регенерации синтетических линейных полиамидов. Петерсон (Verfahren zur Depolymerisation und Wiedergewinnung von synthetischen linearen Polymeren, insbesondere von Polyamiden. Peterson Wesley Rasmus) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 910593, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 705—706 (нем.)]

Регенерируемый материал обрабатывают в присутствии воды или спирта при повышенной т-ре под давлением, полученный ожиженный продукт очищают механически и деполимеризуют при 160—300°, под вакуумом и при продувке инертным газом. Ю. В.

5287 П. Способ улучшения механических свойств синтетических линейных полиамидов. Вала (Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von synthetischen linearen Polyamiden. Vaala Gordon Theodore). Пат. ГДР 5031, 27.04.54

В полиамиды вводят для улучшения механич. свойств эфиры многоосновных (двуосновных) к-т и эфироспиртов в кол-ве 1—65% от веса полиамидов (точнее 5—50%) путем погружения пленки из полиамидов в р-р эфира в р-рителе, не растворяющем полиамида или совместным растворением всех компонентов в общем р-рителе. При введении пластификатора (напр., алкиларилсульфонамидов) кол-во эфира уменьшают до 20—35%. Смешанный полимер получают нагреванием до 265—270° в течение часа при давл. 20 *кг/см²* 450 ч. соли адипиновой к-ты и гексаметилендиамина, 300 ч. капролактама и 50 частей воды; удаляют воду и нагревают 3 часа при 100 *мм* рт. ст. Расплавленный полимер может формоваться в виде пленки или волокна. 80 частей этого полимера и 20 ч. диэфира адипиновой к-ты и гликольмоноэтилового эфира растворяют в 240 *г* $CHCl_3$ и 120 ч. CH_3OH при т-ре 60° и двухчасовом перемешивании. Из р-ра получают пленку, которая имеет предел прочности при растяжении 280 *кг/см²*, при удлинении 408%. Ю. В.

5288 П. Пространственные примеры из полимерных первичных аминов и диариловых эфиров угольной кислоты. Джэксон (Cross-linking polymeric polyprimary amines with diaryl carbonates. Jackson Harold L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2682525, 29.06.54

Патентуется полимер, который представляет собой продукт взаимодействия при т-ре 25—200° полимерного первичного амина с диариловыми эфирами угольной или тиоугольной к-ты. Исходный амин имеет мол. вес не менее 1000, содержит основную углеродную цепь и не менее трех первичных аминогрупп в боковой цепи.

Соотношения компонентов составляют не менее 0,5 моля эфира на каждую аминогруппу амина. А. Ж.

5289 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Песта (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Pesta Otto) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 895831, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1839 (нем.)]

Продукты поликонденсации образуются при взаимодействии полиизоцианатов (напр., 1,6-гексаметилендиизоцианата) с перегоняющимися фракциями остатка от перегонки 1,4-бутандиола, полученного из C_2H_2 и CH_2O через 1,4-бутиндиол в присутствии соединений Cu. Продукты р-ции применяются для получения пленок, пластических масс, лаковых смол, пластификаторов. И. Р.

5290 П. Модифицированные полиалкиленгликоли (Modified polyalkylene glycols) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Австрал. пат. 160697, 3.02.55

Способ получения эластомеров состоит в том, что смесь ароматич. диизоцианата и высокомолекулярного простого полиэфира гликоля подвергается действию т-ры, причем по крайней мере последняя стадия р-ции протекает в присутствии воды. А. Ф.

5291 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов. Бунге, Кнейп, Тило (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Produkten. Bunge Wilhelm, Kneip Werner, Thilo Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 897482, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4958 (нем.)]

Патентуется способ получения высокомолекулярных продуктов при взаимодействии полиизоцианатов с гидроксилсодержащими продуктами конденсации гидроксилсодержащих сложных эфиров многоатомных спиртов и одноосновных карбоновых к-т с кислородсодержащими продуктами конденсации CH_2O и алкилированных ароматич. соединений. Напр., льняное масло переэтерифицируется с глицерином и после добавления продукта конденсации ксилола с CH_2O конденсируется с толуилендиизоцианатом. Продукты применяются для изготовления покрытий, клеев и замазок. И. Р.

5292 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Кшикалла (Verfahren zur Herstellung von polykondensationsprodukten. Krzikalla Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ГФР 887119, 30.12.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, №47, 8220 (нем.)]

Способ получения продуктов поликонденсации состоит в нагревании смеси полиэфиров угольной к-ты и многоатомных спиртов с изоцианатами, изотиоцианатами или аналогично реагирующими соединениями. Для этой цели используются эфиры дихлормуравьиной к-ты и 1,4-бутандиола, гликоля, глицерина, их производных и т. п. Полученные полимеры применяются для пресскомпозиций, клеев и т. п. И. Р.

5293 П. Получение полиорганосилоксанов. Хайд, Додт (Production of siloxanes. Hyde James F., Daudt William H.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 495019, 4.08.53

Полиорганосилоксаны получают р-цией гексаорганодисилоксана (напр., гексаметилдисилоксана) с полидиорганосилоксаном (напр., циклич. полидиметилсилоксаном) в присутствии гидроокиси щел. металла. Среднее число (n) органич. радикалов в смеси составляет 2—2,5 на 1 атом Si, а атомное соотношение $Me : Si = x$ (Me—атом щел. металла) определяется ф-лой $x < n - 2$. Н. С.

5294 П. Способ получения полисилоксанов. Гийиссан, Ганцберг (Process for producing polysiloxanes. Guillissen Clément Joseph, Gancberg Abraham) [Union Chimique Belge, S. A.]. Пат. США 2684379, 20.07.54

Способ получения кремнийорганич. полимеров состоит во взаимодействии в безводн. среде органополигалоидосиланов со смесью стабильных мономерных органополиоксисиланов и низкомолекулярных кремнийорганич. полимеров, содержащих OH-группы. В реакционной смеси кол-во атомов галоида примерно эквивалентно кол-ву OH-групп. В качестве органич. заместителя может быть алкил, арил или алициклич. углеводородный радикал, содержащий 1—10 атомов С. Р-ция протекает с выделением галоидоводорода и образованием однородного полимера, который содержит по крайней мере одну группировку Si — O — Si и способен к дальнейшей полимеризации. А. Ж.

5295 П. Способ получения высокомолекулярных полиорганосилоксанов. Хайд, Джохансон (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polymerisaten von Organosiloxanen. Hyde James Franklin, Johannson Oscar Kenneth) [Dow Corning Corp.]. Пат. ГФР 910341, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 706 (нем.)]

Для получения высокомолекулярных полиорганосилоксанов циклич. диалкил- или алкиларилсилоксаны обрабатываются солью щел. металла и триорганосиланола при т-ре ниже т-ры разложения. Соль силанола берется из расчета менее 1 атома щел. металла на 25 (предпочтительно 50) атомов Si. Продукты р-ции можно нейтрализовать триорганохлорсиланом. Ю. В.

5296 П. Небьющийся слоистый материал на основе кремнийорганического связующего. Хайд (Shatterproof organo-siloxane bonded laminate and adhesive used therefor. Hyde James F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2692844, 26.10.54

Слоистый материал, устойчивый к ударам, получается нанесением на листы пластич. материала кремнийорганич. связующего в-ва, из которого затем удаляются летучие продукты; листы складываются в пакет, и склейка отверждается до перехода кремнийорганич. полимера в неплавкое состояние, в результате чего образуется слоистый материал с однородной структурой. Связующее в-во представляет собой смесь растворимой в толуоле, не содержащей к-ты полностью конденсированной кремнийорганич. смолы с вязкостью не ниже 1000 *сст* при 25°, содержащей 1,9—2,5 одновалентного углеводородного (или галоидированного углеводородного) радикала на каждый атом Si, и 0,1—5 вес. % нелетучего, растворимого в толуоле полиалкоксисилоксана, алкоксильная группа которого содержит <9 атомов С. А. Ж.

5297 П. Водные эмульсии полисилоксанов. Штамм, Аренс (Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanen. Stamm Hellmuth, Arens Hugo) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ГФР 894771, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2721 (нем.)]

Полисилоксаны растворяют в смеси одноатомных спиртов и алкиламинов (летучих ниже 100°) и эмульгируют в воде. М. В.

5298 П. Полимерные соединения циркония и способ их получения. Болтис (Polymeric zirconium compounds and method of preparing same. Balthis Joseph H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2681922, 22.06.54

Полимерные соединения циркония получаются при взаимодействии органич. эфиров циркония ф-лы $Zr(OR)_4$ (R —алкил, циклоалкил, арил или аралкил) с безводн. алифатич. карбоновой к-той, взятой в кол-ве 0,5 *моль-экв* на 1 моль эфира. А. Ж.

5299 П. Прессованные изделия из смолы на основе фурфурилового спирта и смеси наполнителей различной величины. Харфорд (Molded articles comprising a furfuryl alcohol resin and a mixture of fil-

lers of different mesh sizes. Harford Charles G.) [Arthur D. Little, Inc.]. Пат. США 2653920, 29.09.53

Плотный химически стойкий материал состоит из минер. наполнителя, отверждаемой смолы и катализатора. Один из компонентов химически стойкого минер. наполнителя проходит через сито 16 меш и удерживается на сите 100 меш, второй компонент (25—80 вес. % от первого) по крайней мере на 95% проходит через сито 200 меш. Содержание смолы на основе фурфурилового спирта в композиции равняется 6—12% от веса композиции. Б. К.

5300 П. **Продукты конденсации альдегидов, содержащие азот** (Nitrogen-containing condensation products of aldehydes) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 711039, 23.06.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2913, 349 (англ.)]

По данному пат., являющемся обобщением англ. пат. 609059 и 654443, насыщ. алифатич. альдегиды конденсируются с ароматич. альдегидами, содержащими боковую цепь, в присутствии аммиака (1 моль на 1 моль альдегида), с образованием продуктов конденсации, содержащих азот. Выделяющаяся при конденсации вода удаляется азеотропной перегонкой. Р-ция катализируется силикагелем, промотированным Al_2O_3. Производные пиридина образуют азотсодержащие альдегидные смолы, а также и другие продукты конденсации, не содержащие азота. А. Д.

5301 П. **Приготовление просвечивающих пленок.** Хилборн (Preparation of translucent sheeting. Hilborn E. H.) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 691833, 20.05.53 [Plastics, 1953, 18, № 195, 364—365 (англ.)]

Пленку из целлюлозного материала (винилит, плиофильм) покрывают в-вом, разлагающимся с газовыделением при т-ре ниже т-ры разложения пленки. Освобождающийся газ образует равномерную шероховатую поверхность. Просвечивающая поверхность может частично осветляться р-рителем. Ю. В.

5302 П. **Способ поверхностной обработки ацетобутиратцеллюлозных пластиков для улучшения их атмосферостойкости.** Тамблин, Шулкен (Process of surface treatment for improving weathering resistance of cellulose acetate-butyrate plastics. Tamblyn John W., Schulken Roger M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2656288, 20.10.53

Для улучшения атмосферостойкости прессованных изделий из ацетобутиратцеллюлозных пластиков их погружают на 15 мин. в смесь этилового спирта и диметилового эфира угольной к-ты, взятых в отношении 50 : 50. Б. К.

5303 П. **Способ обработки изделий из регенерированной целлюлозы.** Досьер (Procédé de traitement de produits fabriqués en cellulose régénérée. Dosier John P.) [Algemene Kundstzijde Unie N. V.]. Франц. пат. 1058002, 12.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 11, 867 (франц.)]

Для уничтожения усадки изделий из регенерированной целлюлозы обрабатывают их 8%-ным р-ром диальдегида, имеющего в основной цепи по крайней мере 5 атомов С, напр. р-ром α-гидроксиадипинальдегида, в присутствии 0,6 % органич. к-ты (напр., щавелевой). Изделия сушат сначала при 50°, затем 3—4 мин. при 110—120°. Ю. В.

5304 П. **Способ получения волокнистых плит.** Поленц (Verfahren zur Herstellung einer Faserplatte, Pohlenz Reinhold). Пат. ГФР 903672. 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6844 (нем.)]

К смеси из термореактивной или термопластичной смолы, сырого каучука и воды или жидкого стекла добавляется наполнитель, содержащий древесину (опилки) с водой или жидким стеклом; полученную массу прессуют при нагревании в форме. Синтетич. смола частично может быть заменена лигнитом, лигнином или пылью бурого угля. Смесь целесообразно прессовать при 220—250° и давл. 10—14 *кГ/см²*. Б. К.

5305 П. **Литьевые изделия из термопластичных смол** (Moulded articles from thermoplastic resins) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 702581, 20.01.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 5, 232 (англ.)]

Способ произ-ва литьевых изделий из термопластов с поверхностями, не обладающими свойством накапливать статич. электричество, состоит в нанесении на внутреннюю поверхность прессформы соответствующих соединений, напр. двунатриевой соли полуамида октадецилсульфоянтарной к-ты, соли октадециламина и N-октадецилкарбаминовой к-ты, диэтилциклогексиламинстеарил- или цетилсульфата, или соли амиламина и *n*-толуолсульфокислоты. А. Ф.

5306 П. **Полимеры винилхлорида, пластифицированные цианоэтиловыми эфирами S-(2-арилэтил)-2-меркаптоэтанолов.** Даццп (Vinyl chloride polymers plasticized with cyanoethyl ethers of S-(2-arylethyl)-2-mercaptoethanols. Dazzi Joachim) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2658047, 3.11.53

Композиция содержит поливинилхлорид, пластифицированный нитрилом общей ф-лы $RCH_2CH_2SCH_2$-$CH_2OCH_2CH_2CN$, где R — фенил, нафтил или ксенил, а также моноалкилзамещенные этих радикалов, в которых алкильная группа имеет до 20 атомов С. Кол-во пластификатора составляет 5—50 вес. % от композиции. Л. П.

5307 П. **Матирование линейных полимеров** (Delustering linear polymers) [Perfogit Soc. per Azioni]. Австрал. пат. 159160, 14.10.54

Способ получения матированных линейных полимеров отличается тем, что к исходным мономерам добавляют гель гидроокиси титана, получаемый гидратированием TiO_2, и полимеризуют мономер по непрерывной схеме в присутствии соответствующих катализаторов. Л. П.

5308 П. **Термо- и светостойкие виниловые композиции.** Хардинг (Heat and light stabilized vinyl resins and composition thereof. Harding James) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 507264, 9.11.54

Композиция представляет собой поливинилхлорид с коэфф. лучепреломления 1,51—1,53 или сополимер винилхлорида и винилацетата, в котором диспергирована в качестве термостабилизатора соль карбоновой к-ты и диалкилолова (напр., малеинат дибутилолова) в кол-ве 0,5—5 вес. % от смолы, и в качестве светостабилизатора — Mg-соль фосфорной, угольной или кремневой к-т с коэфф. лучепреломления 1,50—1,54 (напр., основной углекислый Mg) в кол-ве 0,5—10 вес. % от смолы. Л. П.

5309 П. **Стабилизированные винилиденгалогенидные смолы.** Холмс, Мерфи, Уэркхейзер (Stabilized halogen-containing vinylidene resins. Holmes Roland A., Murphy John F., Werkheiser Robert L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2681900, 22.06.54

Композиция, стабильная против обесцвечивающего действия тепла, состоит из поливинилиденгалогенида и моноциклогексилмалеината кадмия. А. Ж.

5310 П. **Композиции из хлористого винилидена или винилхлорида, стабилизированные к действию света** (Light-stabilized compositions of vinylidene chloride or vinyl chloride) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 688513, 11.03.53 [Brit. Plast. Federat. Abstrs, 1953, 8, № 4, 239 (англ.)]

Полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида стабилизируются к действию света сложными эфирами 7-оксабицикло-(2,2,1)-5-гептан-2,3-дикарбонового ангидрида. В. П.

5311 П. **Модифицированные композиции из поливинилацеталевых смол. Бамп, Куинн** (Modified polyvinyl acetal resin composition. Bump Charles Kilbourne, Quinn Frank J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2682520, 29.06.54

Композиция содержит поливинилацеталевую смолу и 0,2—3 ч. (на 100 ч. смолы) соли 2-валентного тяжелого металла и борофтористоводородной к-ты. Патентуется также р-р указанной композиции, содержащей $Sn(BF_4)_2$ в смеси ксилола и бутилового спирта. А. Ж.

5312 П. **Прессмасса из древесных волокон. Коалль** (Holzfaserpreßmasse. Koall Werner) [Internationale Galalithgesellschaft]. Пат. ГФР 906751, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36, 8233 (нем.)]

Прессмасса с древесным волокнистым наполнителем состоит из синтетич. смолы, древесной муки и волокон из стружек березового шпона. Компоненты берутся в одинаковых кол-вах. Волокна получаются при измельчении и резке стружки. Напр., масса, имеющая хорошую текучесть, состоит из равных кол-в древесной муки, волокон из стружки и синтетич. (напр., фенолформальдегидной) смолы. Образцы из прессмассы обладают высокой ударной вязкостью. Б. К.

5313 П. **Получение полых формованных изделий из термопластичных материалов. Хейген** (Production of hollow moulded articles from thermoplastic material. Hagen R.) [Lacrinoid Products, Ltd]. Англ. пат. 713419, 11.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 11, 508 (англ.)]

Термопластичный материал (поливинилхлорид, полистирол или полиэтилен) выдавливают в форме трубы более длинной, чем длина готового изделия, и выводящий конец ее проводят через дорн, питаемый жидкостью под давлением. Большую часть длины трубы заключают между частями формы таким образом, что выводящий конец зажат в контакте с дорном, а другой конец — между частями формы. Давление жидкости прилагается через дорн, чтобы плотно прижать раздуваемую трубу к форме; формованное изделие извлекают. Способ в особенности пригоден для формования бутылок. Л. П.

5314 П. **Метод и аппаратура для формования полых изделий из термопластичных материалов. Коломбо** (Method and apparatus for moulding hollow articles from thermoplastic materials. Colombo R.). Англ. пат. 695611, 12.08.53 [Plastics, 1953, 18, № 197, 448 (англ.)]

Концы трубчатой заготовки зажимаются, в ось заготовки вставляется полая игла, через которую под давлением вводится жидкость, заставляющая заготовку принять конфигурацию формы. С. Ш.

5315 П. **Получение термореактивных слоистых пластиков. Артур** (Manufacture of thermoset plastic laminates. Arthur T. J. B.) [Holoplast, Ltd]. Англ. пат. 691412, 13.05.53 [Plastics, 1953, 18, № 195, 364 (англ.)]

Бумага, ткань или другой подобный горючий материал пропитывается фенолформальдегидной смолой и затем фосфатом аммония, смешанным с сульфатом аммония (иргапирол DMW), после чего отверждается при нагревании и давлении. При т-рах, которые могут возникнуть при соприкосновении с пламенем, выделяется аммиак, и расплавленная фосфорная к-та образует стекловидное покрытие, замедляющее горение. С. Ш.

5316 П. **Производство неметаллических слоистых изделий. Уэринг** (Manufacture of non-metallic resin-bonded laminar articles. Wareing R. J.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 708817, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 10, ii 539 (англ.)]

При соединении предварительно отформованного жесткого вспомогательного элемента и слоистого изделия, напр. в произ-ве обтекателей самолетных радиолокационных станций, несколько слоев промазываются или пропитываются смолой, укладываются на форму, куда вставляется жесткий элемент, и прессуются при нагревании для отверждения смолы. С целью улучшения прочности соединения, способного выдерживать заметные перепады давления в широком интервале т-р между поверхностью жесткого элемента и слоистого изделия (до отверждения), помещается слой невулканизованной натуральной или синтетич. резины (в форме листа или р-ра в ацетоне). Б. К.

5317 П. **Твердое покрытие, стойкое к растрескиванию. Уотт** (Hard smooth craze-resistant surface coatings. Watt William T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506406, 12.10.54

Связующее для слоистого пластика на основе бумажного наполнителя и покрытие, стойкое к растрескиванию, представляют собой отвержденную композицию, состоящую из меламиноформальдегидной смолы, алкилированной спиртом, имеющим 1—4 атома С (метилированная меламиноформальдегидная смола), и совмещаемой полимеризующейся смеси. Смесь состоит из в-ва с т-рой кипения не менее 100°, имеющего группы $CH_2=$ $=C<$ (стирол), и ненасыщ. алкидной смолы, получаемой при этерификации гликоля и фумаровой к-ты. Отношение смолы к полимеризующейся смеси лежит в пределах 1 : 20 и 3 : 2. Б. К.

5318 П. **Смолы для прессования при низком давлении слоистого пластика на основе бумажного наполнителя и облицовки древесины. Паттерсон** (Resin for low pressure paper base laminates and wood surfacing. Patterson Donald G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506405, 12.10.54

Гомогенная отверждаемая композиция состоит из отверждаемой алкилированной меламиноформальдегидной смолы и совмещаемой полимеризующейся смеси. Смесь содержит в-во с т-рой кипения не менее 100°, имеющее группы $CH_2=C<$ (стирол), и ненасыщ. алкидную смолу, получаемую при этерификации смеси этиленгликоля или гликоля и фумаровой к-ты. Соотношение смолы и полимеризующейся смеси лежит в пределах 1 : 20—3 : 2. Б. К.

5319 П. **Способ пропитки волокнистых изоляционных плит. Манхейм** (Method of impregnating fiber insulation board. Mannheim Carl P.) [The Celotex Corp.]. Пат. США 2702761, 22.02.55

Способ пропитки пористых листовых материалов с различной степенью насыщения в определенных частях состоит в нагревании определенного, предварительно выбранного участка листа без нагрева остальной части его, погружении нагретой части листа в горячее жидкое термопластичное связующее, удалении листа из связующего после периода, достаточного для насыщения материала на желаемую глубину. Б. К.

5320 П. **Пенопласты из термореактивных смол. Стерлинг** (Cellular expanded thermoset resins. Sterling Robert F.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2629698, 24.02. 53

Способ получения пенопластов из термореактивных смол состоит в том, что смоляную композицию, которая содержит 70—97% водн. смолы, 0,1—5% поверхностноактивного в-ва и 1—25% перекиси металла, вспенивают при 110—350°. Смола представляет собой продукт взаимодействия 1 моля одноатомного фенола (фенол, крезол, ксиленол, трикрезол или их смеси) и 1—3 молей альдегида (формальдегид, его полимеры, ацетальдегид, гексаметилентетрамин, фурфурол или их смеси) в присутствии 0,05—5% (от веса фенола) щел. катализатора. Р-ция проводится в присутствии воды при 50—115° в течение 0,5—20 час. при pH в пределах 3—11, после чего смола частично обезвоживается до содержания 3—25% воды и в конечном состоянии имеет вязкость 1—250 *пуаз*. В качестве поверхностноактив-

ного в-ва используются: щел. соли алкилсульфоянтарной кислоты, в которой алкильная группа содержит 4—24 атома С, алкил- или алкиларилсульфокислоты и их соли, алкильная группа которых содержит 4—30 атомов С или 8—30 атомов С для алкилсульфокислот, жирноароматич. простые полиэфиры, содержащие ОН-группы и соли сульфокислот простых полиэфиров, алкильная группа которых содержит 8—24 атома С, щел. мыла жирных к-т, содержащих 12—24 атома С, эфиры сорбитана и к-т, имеющих 12—24 атома С, галоидные соли четвертичных аммониевых оснований, содержащих не менее одной алкильной или алкиларильной группы, имеющей 8—24 атома С, или же сульфированные алкиламины, амиды и их соли, в которых имеется алкильная группа, содержащая 8—24 атома С. В качестве перекисей используются перекиси Ca, Na, K, Pb, Ba, Mg и Zn. А. К.

5321 П. Получение пенистого полиэтилена. Ансуэрт, Купер, Гудчайлд (Production of cellular polyethylene. Unsworth Alfred K., Cooper Alfred, Goodchild Anthony G.) [Expanded Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 508357, 21.12.54

Для получения пенистого полиэтилена последний смешивают с органич. порообразователем, который разлагается или улетучивается при т-ре, лежащей между т-рой плавления и т-рой разложения полиэтилена (ближе к т-ре плавления), с образованием неразлагающегося остатка более высококипящего в-ва. В течение операций, предшествующих вспениванию, выдерживают смесь при т-рах ниже т-ры разложения порообразователя и затем, приложив давление, повышают ее до т-ры газообразования. Спускают давление при т-ре (или ниже ее) перехода композиции в пластич. состояние и далее подвергают материал вспениванию при подогреве (или после подогрева) до т-ры пластичности. Вспенивание материала может быть произведено также одновременно с понижением давления, после чего он должен быть быстро охлажден. Вспенивание может быть выполнено в цилиндре червячного пресса: в этом случае материал выдавливают во вспененном состоянии и быстро охлаждают. По другому варианту этого способа порообразование происходит при т-рах выше т-ры размягчения: смесь нагревают под давлением до т-ры разложения порообразователя и охлаждают до т-ры, при которой материал обладает такой консистенцией, которая удерживает газ перед снятием давления, и затем снимают давление. Л. П.

5322 П. Изоляция из пенопласта (Resinous foam as insulator) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 159992, 9.12.54

Пенопласт, применяемый в качестве изоляционного материала малого уд. веса, для заполнения цоколей ламп накаливания получается при газообразовании в жидкой смеси, содержащей гексаметилентетрамин и продукт конденсации фенола и формальдегида, взятых в отношении 1 к 0,65—0,75. Смесь нагревается без применения давления. Б. К.

5323 П. Метод изготовления губчатых материалов и изделий из них. Вильсон (Method of making sponge material and resulting product. Wilson C. L.). Англ. пат. 715707, 22.09.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 27 (англ.)]

Губка, имеющая шероховатую абразивную поверхность, получается при диспергировании пузырьков газа в р-ре поливинилового спирта (содержащего в молекуле менее 10% остаточных гидролизующихся групп) и порообразователя. Смесь реагирует в присутствии кислого катализатора с гранулированным параформальдегидом, имеющим частицы, проходящие через сито 20—50 меш. Кол-во прореагировавшие ОН-групп спирта в продукте равняется 35—80%. Сравнительно большая жесткость достигается при повышенном содержании прореагировавших ОН-групп. Б. К.

5324 П. Ионообменные смолы из винилгетероциклических аминосоединений и винилциклогексена. Д'Алельо (Ion-exchange resins from a vinyl heterocyclic amino compound and a vinyl-cyclohexene. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2683124, 6.07.54

Неплавкая нерастворимая смола представляет собой продукт полимеризации смеси, содержащей 75—98 вес.% винилпиридина или винилхинолина и соответственно 2—25% винилциклогексена. А. Ж.

5325 П. Анионообменные смолы и способ их получения. Джонс (Anion exchange resins and method of production. Jones Giffin D.) [The Dow Chemical Co]. Канад. пат. 499511, 26.01.54

Способ получения анионообменной смолы состоит в том, что твердая галоидометилированная в ядре виниларοматич. смола, имеющая мол. вес > 50 000, обрабатывается азотсодержащим соединением аммонийного типа в таком соотношении, что в реакционной смеси на каждый галоидометильный радикал полимера присутствует не менее одного атома N. Азотсодержащее соединение содержит не менее одного атома Н, связанного с атомом N. Р-ция проводится при 25—100°. Исходная смола может содержать в химически связанном виде 0,5—20 вес. ч. поливиниларοматич. соединения (напр., дивинилбензола) и 80—99,5 вес. ч. моновиниларοматич. соединения (напр., стирола.) Патентуются также продукты, нерастворимые в воде и в бзл., полученные по описанному способу. С. Ш.

5326 П. Синтетические клеящие смоляные вещества. Лунденфелсер, Килтейн (Synthetic resin adhesives. Lundenfelser R., Kilthain M.) [British Industrial Plastics Ltd.] Англ. пат. 689498, 1.01.53 [Brit. Plast. Federat. Abstrs, 1953, Ser, **8**, № 5, 321 (англ.)]

Клеящие в-ва состоят из плавких, отверждающихся при нагревании мочевиноформальдегидных смол, модифицированных менее чем 10% гидролизованного полимера сложного винилового эфира или его сополимера с этиленом. Эти смолы обладают длительной жизнеспособностью, растворимы в воде, вначале липки, при нагреве быстро твердеют, после чего делаются водостойкими. До отверждения могут быть увлажнены. Ю. В.

5327 П. Склеивающие вещества. Штегер (Adhesives. Stäger R.). Англ. пат. 717595, 27.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 67 (англ.)]

Склеивающее в-во, особенно пригодное для склеивания пластифицированных смол между собой и с другими материалами, состоит из р-ра винильных сополимеров, содержащих свободные СООН-группы, и до 20 вес. % одного или более моно-, ди- и полиизоцианатов. Сополимеры получают из винилхлорида по крайней мере с одной к-той (малеиновой, акриловой, или метакриловой) в присутствии других виниловых мономеров, напр. винилацетата или без них. Клей пригоден для приклеивания подошв из поливинилхлорида к коже. Ю. В.

5328 П. Метод нанесения клеевого покрытия на подложку (Method for the production of adhesive coatings on backing materials) [Scholl Mfg. Co., Inc.]. Англ. пат. 693915, 8.07.55 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 10, 415 (англ.)]

Клеевое покрытие получается при растворении высокополимеризованного каучукоподобного поливинилалкилового эфира, напр. поливинилизобутилового эфира, в поливинилалкиловом эфире меньшей степени полимеризации, имеющем вид масла или смолы. Склейка

осуществляется при нагревании компонентов до т-ры перехода в жидкое состояние. Б. К.

5329 П. Светостойкий канифольный клей. Пур, Ланде (Color stabilized rosin size. Poor Edward N., Landes Chester G.). [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508317, 21.12.54

Светлоокрашенный канифольный клей повышенной светопрочности состоит в основном из продукта омыления смеси 85—99% канифоли и 15—1% смолы таллового масла, предварительно прогретой в течение 1—3 час. при 121—163° (напр., 2 часа при 149°); вместо прогрева смеси можно нагревать раздельно каждый компонент. Смесь омыляется соединением щел. металла, имеющим щел. р-цию, напр. Na_2CO_3. Патентуется также способ получения клея. Л. П.

См. также: 3748, 4030—4032, 4035, 4038—4041, 4059, 4060, 4065, 4066

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

5330. Поглотители УФ-света. Брандт, Нанн (Ultraviolet light absorbers. Brandt Walter R., Nunn Leslie G.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 9, 25—28, 69 (англ.)

Сообщается о поглотителях УФ-лучей солнечного света, добавляемых в мебельные (напр., нитроцеллюлозные) лаки с целью предотвращения потемнения или обесцвечивания самого дерева как химически отбеленного, так и неотбеленного. Поглотители типа «Увинул» 400 и 490 являются производными бензофенона. Они растворяются в спиртах, эфирах и кетонах, не растворяются в углеводородах и воде, что очень ограничивает их применение. Эти поглотители не являются универсальными, но успешно защищают многие сорта древесины. Они не разрушаются под действием УФ-лучей и не теряют эффективности при нагревании, напр. при 240°. Предлагается простой способ определения влияния УФ-лучей на обесцвечивание дерева: пленка, полностью поглощающая УФ-лучи (короче 400 *мμ*), накладывается на испытуемый образец. Изменение цвета последнего говорит о наличии других причин обесцвечивания. Б. Б.

5331. *п-Трет*-бутилбензойная кислота—заменитель фталевой кислоты в сырье для лаков. Герхардт (Paratertiärbutylbenzoesäure, ein Substituent für Phthalsäure in Lackrohstoffen. Gerhardt O.), Dtsch. Farben — Z., 1955, 9, № 1, 21 (нем.)

Для алкилирования толуола применяют изобутилен из крекинг-газов. Полученный *трет*-бутилтолуол окисляется кислородом воздуха, в присутствии Co-катализатора, до карбоновой к-ты. Окисление производится в реакторе из кислото-упорной стали при 160—175° и давл. 3,5—5,5 *ати*. Р-цию доводят до оптимального содержания карбоновой к-ты 50%. Дальнейшее окисление сопровождается побочными р-циями и выход падает. Выкристаллизованная к-та сплавляется, аналогично фталевой, с жирными к-тами и глицерином и при содержании ее 7—13% дает технически полноценные алкиды. Л. Ф.

5332. Новое связующее, высыхающее на воздухе. Цумштейн (Ein neues lufttrocknendes Lackbindemittel vom Melamintypus. Zumstein H.), Techn. Rundschau, 1954, 46, № 52, 13,15 (нем.)

Связующее представляет собой полиаллиловый эфир гексаметилолмеламина, который высыхает на воздухе. От добавления сиккативов скорость высыхания увеличивается. Применяется в комбинации с алкидными смолами в соотношении 10—30%: 70—90%. При этом повышается твердость пленки, улучшаются малярные свойства и блеск. Л. Ф.

5333. Применение меламиновых смол в органических защитных покрытиях. Гринфилд (The use of melamine resins in organic protective coatings. Greenfield I.), Prod. Finishing, 1954, 7, № 9, 61—68 (англ.)

Приводятся общие сведения о меламиновых лаковых смолах Эти смолы применяются в покрытиях для автомобилей, велосипедов, моторов, домашнего и кухонного оборудования, в изоляционных лаках, для электрич. оборудования и в термостойких красках для электропечей, радиаторов, водонагревателей и пр. Т. Ф.

5334. Изоперлон — ценное сырье. Бандель, Wirtschaft, 1953, (Экстренный номер), 10

В ГДР разработана рецептура изоперлонового эмаль-лака для обмоточных проводов, дающего изоляционную пленку (как на меди, так и на алюминии) с высокой механич. и электрич. прочностью. Изоперлоновый лак готовится на композиционной смоле, содержащей поликапролактам. Провода с изоперлоновой изоляцией, вследствие высокой механич. прочности эмалевого слоя, применяются для обмоток электрич. машин вместо медных проводов с волокнистой изоляцией, что позволяет из-за уменьшения толщины изоляции снизить габариты машин. Изоперлоновая изоляция позволяет также применять для обмоток алюминиевые провода, не увеличивая габариты по сравнению с габаритами машин с обмоткой из меди, изолированной хлопчатобумажной пряжей. Для изоперлоновой изоляции допускаются нагревы до 120°, наибольшая мощность двигателей с обмотками из алюминиевого провода с изоперлоновой изоляцией — 250 *квт*. Эти провода применяются также в радиоаппаратуре, электрич. бытовых приборах, подъемных магнитах, ручных сверлах и т. д., в бетоновибраторах, трансформаторах до 200 *ква* и т. д. С. Ш.

5335. Значение эпоксидных смол для лакокрасочной промышленности. Нарракотт (La place des résines epoxy dans l'industrie des revêtements de surface. Narracott), Chim. peintures, 1954, 17, № 4, 120—125 (франц.)

См. РЖХим., 1955, 41765.

5336. Развитие антикоррозионных покрытий. Брабан (Une évolution dans les revêtements anticorrosifs. Brabant J.), Techn. eau, 1953, 7, № 81, 45 (франц.)

Для защиты металлич. поверхностей от подземной коррозии, вызываемой канализационными агрессивными жидкостями, газами и электрич. токами предлагается краска «Денсо», представляющая р-р друг в друге парафиновых углеводородов с различным мол. весом. Пленка этой краски обладает хорошими диэлектрическими свойствами и стойкостью к микроорганизмам. Т. Ф.

5337. Производство литопона в Австрии. Гилер (Lithopone, ein österreichisches Weißpigment. Gieler Robert), Prakt. Chem., 1954, 5, № 3, 59—60 (нем.)

Сообщается о развитии в Австрии произ-ва пигментов, и, в частности, литопона, получаемого из Zn-соединений, австрийского происхождения и тяжелого шпата, ввозимого из Италии или Германии. Месторождения Zn-руд недостаточно богаты (3% Zn в виде ZnS), в значительной степени залегают комплексно, переработка затруднительна. Литопон производят при взаимодействии $ZnSO_4$ и BaS; для высших сортов применяют $ZnCl_2$. Литопон выпускается с содержанием ZnS 30—60%, для отдельных сортов с 75 и 90% ZnS, или в сочетании с TiO_2. Приведены общие свойства покрытий на основе литопона и их применение. Литопон очень ценен для внутренних покрытий, для внешних покрытий применяется только для грунтовки, в сочетании с 30% ZnO; связующее — 9 ч. льняной олифы

и 1 ч. стандойля. В последнее время появился спец. сорт литопона для внешних покрытий, содержит 60% литопона, 36% льняной олифы, 3% скипидара и 1% Со-сиккатива. Литопон применяют также в художественных красках — акварельных, масляных, пастельных и темпера. Б. Ш.

5338. **Металлические мыла и их применение в лакокрасочной промышленности. Марживаль** (Les savons métalliques et leurs applications en peinture Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1953, **29**, № 11, 917—921 (франц.)

В таблицах приведены физ.-хим. характеристики каприловой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой к-т и описаны способы получения из них и характеристика наиболее распространенных мыл кальция, магния, бария, стронция, алюминия, хрома, кобальта, меди, марганца, свинца и цинка. Н. А.

5339. **Дефекты красочных пленок и методы их предупреждения. Часть I. Тестро** (Paint film defects and their remedies. Alligatoring, checking, cracking. Part. I. Testro H. J.), Prod. finishing, 1954, **7**, № 4, 54—58 (англ.)

Рассматриваются причины различных дефектов пленок (сморщивание, образование сетки, растрескивание) и способы предупреждения этих дефектов. Т. Ф.

5340. **Декоративные лаки. Рейхель** (Hammerschlageffektlack ein bedeutender Zweig der Effektlacke. Reichel E.), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 9, 355 (нем.)

Краткая заметка о декоративном лаке, придающем покрытой им поверхности вид окалины. Л. Ф.

5341. **Испытания и исследования. Скофилд** (Testing and research. Scofield Francis), Amer. Paint. J., 1954, **38**, № 19, 86—89, 92, 94 (англ.)

Рассматриваются основные свойства красочных материалов и критически разбираются методы их испытаний, в том числе и экспресс-методы. Отмечаются проблемы, в области которых необходимо вести теоретич. исследования: вопросы адгезии, механизма сушки, поведения пластификаторов и др. Т. Ф.

5342. **Причины образования вздутий на лакокрасочных покрытиях. Гопкинс, Смарт** (New thoughts on paint blistering. Hopkins C. Y., Smart B. C.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1953, **27**, № 11, 38, 40, 75 (англ.)

На модели деревянной стены в лабор. приборе исследовано влияние на образование вздутий краски вентилирования, задержки паров воды при помощи водонепроницаемых прокладок, окраски внутренней или внешней планок, грунтования. Вентилирование через отверстия в наружной планке, тонкая прокладка вощёной бумаги, окраска наружной планки не препятствуют появлению пузырей. Окраска внутренней стороны внутренней планки двумя слоями масляной краски, плотная вощеная прокладка, грунтование тыльной стороны планок (грунтовка с Al-пудрой) предупреждают (в условиях опыта) вздутие. Образование вздутий меньше на эмалевых и лаковых пленках, чем на масляных. Оно не наблюдалось даже при насыщенности дерева влагой, если т-ра тыльной стороны не была выше, чем окрашенной. Вздутие краски объясняется авторами осмосом воды, конденсированной на тыльной стороне деревянной обшивки и проникающей по капиллярам дерева под пленку на наружной окрашенной стороне. Авторы считают, что парциальное давление водяных паров выше на внутренней стороне стены, чем на наружной из-за разницы т-р; вследствие конденсации воды при более низкой т-ре наружной стороны и непроницаемости лакокрасочной пленки на ней появляются пузыри. Начало см. РЖХим, 1955, 25064. Н. С.

5343. **О расплывании изображений при глубокой печати. Киммель** (Bemerkungen zur Abbildungstreue von Lackabdrucken. Kimmel H.), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 8, 186 (нем.)

В некоторых случаях при глубокой печати применяют сильно разб. лаки. В краткой заметке даются обоснования для расчета степени расплывания в зависимости от «фактора сжатия» лаковой пленки (отношение толщины пленки высохшего лака к толщине свеженанесенной пленки лака). Н. А.

5344. **Термокраски для глубокой печати. Мултановская Н. С.**, Сб. науч. работ Всес. н.-и. ин-та полиграф. пром-сти и техники, 1953, № 6, 216—228

Описаны типовые методы испытаний красок для глубокой печати, как физ., так и технологич., а также работы по испытанию термокрасок, которые по своему составу представляют собой смеси монтан-воска с добавками термопластичных фенольных смол. Н. А.

5345 Д. **О перетире пигментов с лаковым связующим в шаровой мельнице. Юнг** (Über das Anreiben der Pigmente in Lackbindemitteln mit Kugelmühle. Jung G. Diss. Techn. Hochschule, Maschinenschr., Stuttgart, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 28, 964 (нем.)

5346 П. **Композиции для покрытий и способ их приготовления. Фрейжер, Кадуэлл** (Compositions pouvant être utilisées dans des revêtements, procédé pour leur préparation. Frazier Charles, Cadwell Leonard E.) [Ciba S. A.]. Франц. пат. 1048570, 22.12.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 5, 410 (франц.)]

Композиции для покрытий состоят из совместимой смеси алкилированной термореактивной карбамидной смолы и термопластичного сополимера из гидроксиалкильного эфира α,β-ненасыщенной двуосновной к-ты и соединения (I), содержащего группу $CH_2 = C <$ и (или) алкильный эфир α, β-ненасыщенной к-ты. Гидроксильная группа эфира является преимущественно первичной, а I совсем не имеет гидроксильной группы. Т. Ф.

5347 П. **Масса для нанесения кистью и шпателем. Шпиндлер, Шермессер** (Masse ou matière applicable au pinceau ou á la spatule. Spindler W. Scheermesser W.), Франц. пат. 1063919, 10.05.54 [Peintures, Pigments, Vernis, 1954, **30**, № 10, 832 (франц.)]

Диспергируют высокомолекулярные соединения (напр., полиэтилен) в р-ре сложного органич. высокомолекулярного в-ва (напр., полиизобутилен средней степени полимеризации) в органич. р-рителе. Первое высокомолекулярное соединение также может быть р-ром сложных органич. высокомолекулярных соединений в органич. растворителе. Т. Ф.

5348 П. **Составы для покрытий из сополимеров стирола и масла** (Styrene-oil interpolymers and coating compositions therefrom) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Австрал. пат. 149905, 149906, 26.02.53

В пат. 149905 предложен процесс получения сополимеров стирола с маслом, состоящий в сополимеризации смеси стирола с его производным, содержащим в ядре алкильный радикал, с одним или более частично полимеризованным сложным эфиром многоатомного спирта. Сополимеризация проводится при 250° под давлением выше атмосферного. В пат. 149906 предлагается процесс получения сополимеров стирола с полимерными сложными эфирами жирных к-т, состоящий в сополимеризации стирола с частично полимеризованным сложным эфиром. Последний получают при р-ции одной или более полиосновных органич. к-т с двумя или более полиатомными спиртами и ненасыщ.

жирной к-той высыхающего масла или смесью жирных к-т высыхающих масел, из которых по крайней мере одна ненасыщена. Образующиеся при этом модифицированные сложные эфиры этих полиосновных к-т подвергают частичной полимеризации. Так же получают сополимеры стирола, или замещ. в ядре на алкил или галоид стирола, с модифицированной жирными к-тами, алкидной смолой. Продукты применяют для получения покрытий и печатных красок. И. Р.

5349 П. **Покрытия из силиконовой смолы. Хидзава, Нодзимото** (Silicone-resin coating materials. Hizawa K., Nojimoto E.) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 4794, 24.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 1182 (англ.)]

$CH_3(C_6H_5)SiCl_2$, —100 ч., $[(C_2H_5)_3Si]_2CH_2$ I — 40 ч. и $(C_2H_5)_2O$ 300 ч. смешивают, выливают в ледяную воду, затем слой серного эфира сушат и получают 75 ч. конденсата, который образует пленки, не дающие трещин при нагревании в течение 30 мин. при 200°. Описаны продукты конденсации I, в которых C_2H_5 замещен на метиловый, пропиловый, бутиловый и амиловый радикалы. И. Р.

5350 П. **Композиция для покрытий, содержащая реагенты, обеспечивающие получение пленки без морщин. Данненберг** (Överdragskomposition innehållande rynkmotverkande medel. Dannenberg H.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Швед. пат. 138795, 20.01.53

Композиция для покрытий, содержащая высыхающие эфиры, полностью или частично полученные из жирных к-т с сопряженными двойными связями, отличающаяся тем, что в состав композиции вводится соль щел.-зем. металла и продукт конденсации алкилфенола и альдегида. При высыхании покрытия на основе этой композиции получается пленка без морщин. К. Г.

5351 П. **Композиция для покрытий.** (Composition pour enduits résistantes aux rides) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij] Франц. пат. 1024160, 30.03.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 1, 82 (франц.)]

См. реф. 5350.

5352 П. **Покровные композиции для металлов, содержащие фенолформальдегидную смолу и фосфат. Стерм** (Coating compositions for metals containing a phenol formaldehyde resin and a phosphate. Sturm Robert H.) [Cosmocord Plastics Ltd]. Пат. США 2668158, 2.02.54

Жидкая композиция, применяемая для покрытий по поверхности стали и других черных металлов, цинка, алюминия или их сплавов, состоит из гомогенной смеси термореактивной фенолформальдегидной смолы с модифицирующими агентами из группы натуральных смол, напр., абиетиновой к-ты и метилабиетата, с кислым фосфатом и фосфорной к-той. Кислый фосфат, попадая на поверхность металла, реагирует с ним, образуя нерастворимый поверхностный фосфатный слой, а также в совокупности с фосфорной к-той служит отверждающим катализатором при горячей сушке. Б. Б.

5353 П. **Процесс производства *бис*-гидроксифенильных соединений** (Process for the production of bis (hydroxyphenyl) compounds) [Naamloozé Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 710479, 16.06.54 [Paint Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2911, 241 (англ.)]

Процесс произ-ва гидроксифенолов, используемых в красках, пластиках, лаковых смолах, лаках и составах для печатания (имеются в виду *бис*-гидроксифенильные соединения и, особенно, замещенные алканов, напр., *гем*-(4-гидроксифенил)-пропан). Кислотный катализатор вызывает взаимодействие в безводн. среде фенольного соединения с ненасыщ. олефиновым алифатич. галоидопроизводным. По сравнению с обычными процессами патентуемый способ характеризуется большим выходом продукта, меньшим изменением цвета, пониженной коррозией оборудования и отсутствием образования реакционной воды. Получаемые продукты являются пластификаторами для нефтяных остатков, смол, резин и пластиков. М. Г.

5354 П. **Сополимеры модифицированных жирными маслами полиэфиров и виниловых мономеров.** (Copolymers of fatty oil modified polyesters and vinyl monomers) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 702675, 20.01.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 3, 102 (англ.)]

Указанные сополимеры образуются при взаимодействии винилового мономера определенной структуры (напр. стирола) и плавкого полиэфира, полученного при р-ции этерификации между многоатомным спиртом и жирной к-той, не содержащей сопряженных двойных связей, и двуосновным аддуктом (по р-ции Дильс — Альдера) циклопентадиена и ненасыщ. двуосновной к-той или ангидридом. Полиэфир содержит не менее 50 вес.% масел. Р-ция полимеризации идет в присутствии перекисного или другого катализатора. Р-ры полученных сополимеров в органич. р-рителях могут быть использованы в качестве хороших лакокрасочных покрытий. М. В.

5355 П. **Способ получения маслоподобных высыхающих связующих для лаков. Паннах** (Verfahren zur Herstellung von ölartigen, trocknenden Lackbindemitteln. Pannach Ruth) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 889199, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2279 (нем.)].

Жидкие продукты полимеризации бутадиена или его гомологов, полученные в присутствии щел. металла, обрабатывают кислородом или кислородсодержащими газами в р-ре ксилола или толуола. Н. А.

5356 П. **Метод получения дисперсий поливинилацетата путем применения полиакриловой кислоты и растворимого и нерастворимого в мономере катализаторов. Улрик** (Polyvinyl acetate dispersion and method of making utilizing polyacrylic acid monomer soluble and monomer insoluble catalyst. Ulrich Erwin W.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2671065, 2.03.54

Для получения однородной, стабильной, поддающейся распылению водн. эмульсии винилового полимера, полученного из мономеров с преобладанием сложного винилового эфира жирной к-ты с цепью из 2—3 атомов C, диспергируют 100 вес. ч. мономера винилацетата в водн. р-ре, содержащем 2—5 вес. ч. полимеризованной акриловой к-ты. Дисперсионная среда должна иметь pH 3,5—4,5; в качестве катализатора полимеризации применяют перекисный катализатор, растворимый в указанном мономере, и персульфатный, водорастворимый катализатор, нерастворимый в мономере. Катализаторы берут в соотношениях от 1 : 1 до 10 : 1. Процесс полимеризации ведут при т-ре выше 45°, но ниже точки кипения эмульсии. Эмульсия при т-ре ~20° образует тонкую, нерастворимую в воде пленку. М. В.

5357 П. **Бутадиенстирольный сополимер с высыхающим маслом. Хафф, Клинч** (Syrene-butadiene copolymer with drying oil. Huff Curtis E., Clynch JamesH.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 504808, 3.08.54

Совместная полимеризация различных высыхающих растительных масел, с ИЧ от 100 до ИЧ льняного масла, с бутадиен 1,3-стирольным каучуком, взятым в кол-ве 5—20 вес. ч. на 100 вес. ч. масла, ведется при 204° в течение времени, необходимого для образования однородной смолистой массы с вязкостью 50, и с вязкостью 800 *спуаз* при 232°. М. В.

5358 П. Состав лакокрасочного покрытия из полимера хлористого винила, диспергированного в смеси простого алкилового эфира моно- или диэтиленгликоля с пластификатором. Шулц (Coating composition comprising a vinyl chloride polymer dispersed in a mixture of plasticizer and an alkyl ether of a mono- or diethylene clycol. Schultz Arthur Charles) [Stoner-Mudge, Inc.]. Пат. США 2668801, 9.02.54

Жидкая дисперсия смолы наносится на поверхность путем распыления, после чего поверхность подвергается нагреванию. В результате расплавления смолы образуется твердое, стабильное, вязкое и прочное покрытие, обладающее сопротивлением истиранию. Дисперсия состоит из твердой, термопластичной поливиниловой смолы с мол. весом выше 45 000, состоящей в основном из винилхлорида, соответствующего пластификатора и разбавителя из группы простых алкиловых эфиров моно- или диэтиленгликоля, в которых алкильный радикал содержит 4—10 атомов С. Т-ра кипения разбавителя должна быть выше 205°. Общий вес пластификатора и разбавителя составляет 33—40% от суммарного веса смолы, пластификатора и разбавителя, вес же одного разбавителя составляет 15—85% от общего веса разбавителя и пластификатора. М. В.

5359 П. Способ получения полимеров ароматических виниловых соединений. Хаманн, Эймерс (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen. Hamann Karl, Eimers Erich) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 879316, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3806 (нем.)]

Способ получения полимеров ароматич. виниловых соединений для лаков холодной сушки путем обычной полимеризации, напр., стирола и сложных эфиров многоатомных спиртов, с добавлением в качестве ингибиторов или антиоксидантов в-в, применяемых в резиновой пром-сти. Пример: 250 *г* древесного масла, 250 *г* стирола и 5 *г* $C_2H_{25}SH$ нагревают в течение 125 час. и затем добавляют β-нитрозостирол, гексахлорэтан, дисульфид диизопропилксантогеновой к-ты и циклогексилмеркаптан. Н. А.

5360 П. Маслоподобные сополимеры олефинов с полиолефинами. Лейонмэрк, Харди (Oily olefin-polyolefin copolymers. Leyonmark George E., Hardy Paul E.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 507837, 30.11.54

Для получения светлоокрашенных высыхающих масел предлагается улучшенный процесс полимеризации, который состоит в применении 70—50% мономера пропилена (I) и 30—50% диолефинов (II) с сопряженными связями, содержащих 4—6 атомов С на молекулу при т-ре процесса 50—110°, давл. 3,5—42 *кг/см²*, в присутствии газообразного BF_3. Можно применять смесь ~60% I с ~40% бутадиена или 50—70 ч. I с 50—30 ч. II (смесь А) и ~ 0,5—10 ч. димера изобутилена (III); в последнем случае полимеризацию проводят при т-ре ~65°, давл. 14—42 *кг/см²*, в присутствии безвод. BF_3 и в течение < 2 час. получают светлоокрашенный жидкий полимер с мол. в. < 1000. Продукт растворим в органич. р-рителях, в процессе горячей сушки при т-ре ⩾ 204° образует твердую, нежелтеющую, стойкую к мылу пленку. Б. Ш.

5361 П. Связующее для лаков и красок. Альберти, Мейер (Farb- und Lackbinder. Alberti Karl, Meyer Erich). Пат. ГФР 915257, 19.07.54 [Dtsch. Farben. Z., 1955, 9, № 1, 23 (нем.)]

Связующее состоит из водо- и маслорастворимой дисперсии полимеров, получаемой из растворенных в органич. р-рителях поливинилацетата, поливинилхлорида и полистирола, с применением катализатора, в спирт. р-ре NH_3 или NaOH. Дисперсию целесообразно комбинировать с полимеризованными высыхающими маслами (штандолями) в присутствии $Al_2(SO_4)_3$. Напр. 25 ч. поливинилацетата, 25 ч. поливинилхлорида, 25 ч полистирола и 10 ч. льняного масла смешивают на дисковой краскотерке со 100 ч. воды, 50 ч. масла и 2 ч. $Al_2(SO_4)_3$, растворенного в 10 ч. воды. Н. А.

5362 П. Способ производства окрашенных в коричневато-желтый цвет органических продуктов или материалов (Process of producing brown-yellow coloured organic products or materials) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 705860, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, 293 (англ.)]

Органические продукты или материалы (лаки, пластики, искусств. шелк), окрашенные в коричневато-желтый цвет, получают при введении в них (в р-р или плав), до появления окраски, 0,1—10% замещ. или незамещ. алкоголята Fe (в условиях атмосферной влажности алкоголят гидролизуется). Пример: 100 ч. сублимированного безводн. $FeCl_3$ растворяют в 200 ч. абс. спирта, р-р фильтруют, вводят 150 ч. $(CH_2)_2O$ при т-ре 10—15° и перемешивании в течение 1 часа. Полученный р-р концентрируют в вакууме при т-ре 80—100°, до содержания 20—22% Fe_2O_3. 3 ч. коричневого р-ра смешивают с 100 ч. нитроцеллюлозного лака и наносят на Al-фольгу; после испарения р-рителя получается золотистая, прозрачная, светопрочная пленка. Б. Ш.

5363 П. Нитроцеллюлоза, пластифицированная ди-(β-феноксиэтил)-дигликолятом. Брандпер (Nitrocellulose plasticized with di-(betaphenoxyethyl) diglycolate. Brandner John D.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2699400, 11.01.55

Композиция для покрытий содержит 1 вес. ч. растворимой нитроцеллюлозы и 0,1—1,0 вес. ч. ди-(β-феноксиэтил)-дигликолята в качестве пластификатора. Ю. В.

5364 П. Водорастворимые пленки. Лиф, Лиггетт (Water-soluble films. Leaf Clyde W., Liggett Lawrence M.) [Wyandotte Chemical Corp.]. Пат. США 2668120, 2.02.54

Водорастворимая пластичная пленка состоит из 100 ч. водорастворимой соли карбоксиметилцеллюлозы, содержащей по меньшей мере 0,3 остатка гликолевой к-ты на глюкозидный остаток целлюлозы и 30—100 ч. пластификатора, представляющего собой смесь сорбита и глицерина, с содержанием последнего 35—65%. Б. Б.

5365 П. Состав для покрытия стеклянных волокон. Стейнман (Composition for coating glass fibers. Steinman Robert) [Libbey-Owens-Ford Glass Co]. Пат. США 2688007, 31.08.54

По предлагаемому методу покрытия клеем стеклянных волокон, последние приводят в соприкосновение с водн. эмульсией, для получения которой сначала добавляют к некоторому кол-ву воды винилалкоксисилан и затем проводят гидролиз последнего при кислотном pH с целью получения прозрачного гомог. р-ра, после чего получают эмульсию, добавляя к указанному р-ру пленкообразующий эмульгированный смолообразный полимер, полученный из ненасыщ. мономеров с одной двойной связью, которые способны высыхать на воздухе, образуя сплошную пленку. После нанесения эмульсии стеклянные волокна сушат. М. Г.

5366 П. Получение пигментных эмульсий. Ходби, Гудэлл (Pigment emulsions, the manufacture thereof and the dyeing of fabrics therewith. Hodbay Cyril, Goodall Frederio L.) [Geigy Co. Ltd.]. Канад. пат. 506445, 12.10.54

Способ получения пигментной эмульсии заключается в диспергировании в водн. среде пигмента с помощью диспергирующего в-ва, состоящего из термопластичной полиэфирной смолы и основного в-ва, в качестве кото-

рого можно применять аммиак и алкилоламины, и в последующем диспергировании в полученной пигментной дисперсии р-ра термореактивных смол (напр., мочевинофенолформальдегидных) в органич. р-рителе, не растворяющем пигмент. Эмульсия представляет собой водн. диспергирующую среду, в которой первая дисперсная фаза содержит пигмент и диспергирующее в-во, вторая — р-р смол. Б. Ш.

5367 П. Фталоцианиновые пигментные пасты (Acid pasting of phthalocyanine pigments) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 711677, 7.07.54 [Paint, oil and colour, J.,1954,**126**, № 2913, 349 (англ.)]

Органические пигменты часто получаются в виде крупных кристаллов или сильно агломерированной аморфной массы, что понижает интенсивность пигментов. Новый способ получения плотной пигментной пасты на основе фталоцианиновых соединений Cu состоит в применении небольшого кол-ва конц. к-ты (70—100%-ная H_2SO_4) при механич. обработке в смесителе Вернер—Пфлейдерера, при 20—50° и соотношении к-ты 2—5 ч. на 1 ч. пигмента. Б. Ш.

5368 П. Производство TiO_2. Олсон, Буг (Titanium oxide pigment production. Olson Carl M., Booge James E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506111, 28.09.54

Процесс получения активированных зародышей для гидролиза Ti-сульфата в р-ре состоит в смешивании Ti-соли с одновалентным анионом с щел. р-ром; осаждении водн. TiO_2, превращении щел. суспензии TiO_2 в кислую и выдержке при 50—100° в течение 10—60 мин. В качестве соли рекомендуется Ti-хлорид, который можно непрерывно добавлять в виде р-ра к р-ру щелочи. Б. Ш.

5369 П. Производство пигментной TiO_2. Олсон (Titanium oxide pigment production. Olson Carl M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506112, 28.09.54

TiO_2 рутильной формы получают в результате коагулирования золя H_2TiO_3 при введении SO_4^{2-}-содержащего в-ва, очистки, промывки продукта и добавления его в р-р Ti-сульфата, гидролиза смеси и прокаливания продукта при 750—1000°. Рутильную TiO_2 можно получать из коллоидально-диспергированной суспензии H_2TiO_3 и очищ. TiO_2, в процессе старения диспергированной TiO_2 в присутствии кислого агента пептизации, флокуляции, промывки, введения небольшого кол-ва очищ. продукта в р-р Ti-соли, гидролиза смеси и прокаливания продукта при 750—1000°. Рутильную TiO_2 получают также при гидролитич. расщеплении р-ра Ti-сульфата, смешивании очищ. H_2TiO_3 с 0,2—0,8 н. HCl к-той, нагревании до 80—100° в течение 15—20 мин, коагулировании пептизированного золя TiO_2 при добавлении NaOH (конц-ия TiO_2 100—225 *г/л*), гидролизе смеси и прокаливании очищ. продукта при 850—975°. Б. Ш.

5370 П. Производство свинцового сурика (Manufacture of red lead) [Soc. Solumeta]. Англ. пат. 701187, 16.12.53 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 2, 104 (англ.)]

Непрерывный метод произ-ва свинцового сурика осуществляется путем окисления паров свинца чистым кислородом или кислородом воздуха. При этом реагирующие компоненты проходят через наклонно установленный цилиндрич. сосуд (циклон), в котором охлаждаются до 510° и ниже. Непрореагировавшая часть окисляющего газа сепарируется и возвращается в цикл после охлаждения. В. Я.

5371 П. Камуфляжные краски. Берто, Бернар, Лифшуц (Peintures de camouflage. Bertaut G. A., Bernard René, Liphschutz Michel) [Compagnie des vernis Valentine S. A.]. Франц. пат. 1033708, 15.07.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 932 (франц.)]

Патент касается красок, в которых пигмент обладает способностью отражать ИК-лучи. Т. Ф.

5372 П. Пигментированная паста для покрытия (Pigment pastes and coating compositions) [Monsanto Chemical Co.]. Автрал. пат .157681, 29.07.54

Пигментированная паста для покрытия содержит воду, 100 ч. порошкообразного (пудра) водонерастворимого пигмента и 1—50 ч. соли сополимера стирола с неполным эфиром малеиновой к-ты, в котором эфирная группа состоит из смеси CH_3— и *втор*-C_4H_9-группы; солеобразующей группой является NH_4- или амин летучий при т-ре $< 100°$; молярное соотношение стирола с неполным эфиром составляет 1 : 1. Б. Ш.

5373 П. Составы для покрытий. Валле, Барбье Compositions de revêtement et produits qui en dérivent. Vallée R. P., A., Barbier E. J. A.). Франц. пат. 1030064, 9.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5636 (нем.)]

Патентуются краски и массы для покрытий, состоящие из относительно вязкого р-ра одной или нескольких смол в одном или смеси летучих р-рителей, в котором гомогенно взвешены твердые инертные в-ва (кварц, галька, стекло) и наполнители (каолин, мел, металлич. порошок). Пример краски для кирпичной кладки (в %): 5 поливинилацетата, 10 канифоли, 30 метанола, 5 толуола, 50 измельченного кирпича. Н. А.

5374 П. Процесс получения красок и окрашенных пластиков. Арнолд (Process for manufacturing paints and coloured plastics. Arnold M. H. M.) [Postans, Ltd]. Англ. пат. 698329, 14.10.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 12, 511 (англ.)]

Измельченный в порошок пигмент диспергируется в низковязкой жидкости и дисперсия затем смешивается с более вязкой жидкостью. В результате образуется краска, или, после соответствующей подготовки, требуемый пластик. Т. Ф.

5375 П. Способ полимеризации с применением HF. Кростон, Титер, Кауан (Polymerization process using hydrogen fluoride. Croston Clarence Bradford, Teeter Howard M., Cowan John C.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2670361, 23.02.54

Полученное из глицеридов высыхающих и полувысыхающих масел и содержащее жирную к-ту в-во, в качестве которого можно взять высокомолекулярную алифатич. ненасыщ. карбоновую к-ту, ее алкильный эфир или смесь к-ты и эфира, подвергают действию полимеризующего агента, состоящего в основном из HF. Полимеризация проводится при 15—100° и при содержании HF 15—65% от веса в-ва, содержащего жирную кислоту. Н. С.

5376 П. Средство для растворения, желатинизации и пластификации. Эндрес (Lösungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. Endres Rudolf) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 898943, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6355 (нем.)]

Для указанной цели предлагаются продукты этерификации к-т, образующихся при плавлении естественных смол, главным образом копалов, или при дистилляции кислых, жидких или полужидких, смоляных масел, копаловых масел или других их составных частей в виде дистиллата или остатка. Этерификацию производят циклич. или ациклич. одно- или многоатомными спиртами. Н. А.

5377 П. Растворитель для различных лаков и смол. Цервек, Риттер, Тиниус (Lösungsmittel für Lackrohstoffe und Kunststoffe aller Art. Zerweck Werner, Ritter Heinrich, Thinius Kurt) [Cassella Farbwerke Mainkur].

Пат. ГФР 888587, 3.09.53 [Chem. Zbl.,1954, **125**, № 10, 2279 (нем.)]

Предлагается р-ритель для естественных, искусств. смол, производных целлюлозы, поливиниловых соединений или продуктов на основе каучука, с общей ф-лой $\overline{OCH(R')CH(R)CH_2CH_2CH_2}$, в которой R и R' — H, алкоксигруппа или галоид (кроме тетрагидропирана, как р-рителя для поливинилхлорида). Примеры: тетрагидропиран-2-хлорэтиловый эфир, тетрагидропиран-3-хлор-2-метиловый эфир или тетрагидропиран-2-метиловый эфир. Н. А.

5378 П. Способ нанесения пластмассовых покрытий, в частности, на металлические поверхности. Мюллер (Procédé pour le revêtement de surfaces en particulier de surfaces métalliques, au moyen de matières plastiques et produits obtenus. Müller A.). Франц. пат. 1033423 10.07.53

Покрытия из пластмасс наносятся распылением из пистолета порошкообразной полиамидной (найлон, рильсан и т. п.) или аналогичной смолы на металлич. поверхность, подвергнутую пескоструйной обработке и нагретую до 180°. И. Р.

5379 П. Диск для моментальной звукозаписи (Instantaneous recording phonographic disc) [Audio Devices Inc.]. Австрал. пат. 152788, 27.08.53

Диск фонографа для моментальной записи звука состоит из основания, покрытого отфильтрованным под давлением фиксирующим лаком, в котором равномерно диспергирован инертный пигмент. Пигмент предназначен для предотвращения скольжения звукозаписывающей иглы при образовании звуковых дорожек. Пигмент нерастворим в фиксирующем лаке и состоит из колл. частиц размером 10—50 *мμ*. Содержание его в лаке составляет только 0,05—0,2% от веса сухого покрытия. Пигмент должен быть инертным по отношению к компонентам фиксирующего лака, с целью воспрепятствования возникновению р-ций, ухудшающих качество дисков. Фиксирующий лак представляет смесь сложных или простых эфиров целлюлозы, р-рителей, пластификаторов и красителей. Приводится также описание способа изготовления дисков и фиксирующего лака. М. В.

5380 П. Металлизация поверхности диэлектрика. Бут (Metallization of the surfaces of dielectric material. Booth F. O.) [A. H. Hunt, Ltd.]. Англ. пат. 692614, 8.09.49 [Metal Powder Rept., 1953, **8**, № 3, 52 (англ.)]

Содержащую металл печатную краску накатывают при помощи сетчатого трафарета на поверхность диэлектрика и затем нагревают, чтобы получить равномерно электропроводную поверхность. Н. О.

5381 П. Методика покрытия внутренних поверхностей баков. Гросс (Processes for coating the interior surfaces of tanks. Gross Bernard) [Rohr Aircraft Corp.]. Пат. США 2668782, 9.02.54

Метод нанесения сплошного водонепроницаемого покрытия на днище и боковые стенки металлич. бака с закрытой верхушкой, снабженной приемным отверстием и дном со спускным отверстием, состоит в следующем: через спускное отверстие, с помощью насоса накачивается лак, состоящий из органич. смолы, растворенной в летучем р-рителе. Накачивание продолжается до тех пор, пока не покроются дно и боковые стенки бака. Оставшаяся часть лака откачивается через спускное отверстие в дне бака с небольшой скоростью, чтобы обеспечить прилипание лака к стенкам бака, и в то же время такой, чтобы давление внутри бака было ниже атмосферного, для обеспечения быстрого испарения летучего р-рителя через верхнее отверстие. Последующим пропусканием воздуха через нижнее отверстие с выходом его через верхнее, из бака удаляются остатки паров растворителя. М. В.

5382 П. Полирующее средство. Скотт (Poliermittel. Scott Hew Ferguson) [Monsanto Chemicals Ltd]. Пат. ГФР 915845, 29.07.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 2, 48 (нем.)]

Полирующее средство для грузовиков, мебели и т. д., на основе воска, в виде эмульсии, содержит незначительные кол-ва высокомолекулярных алифатич. силикатов, напр. тетрагексенил-, тетраоктил-, тетрадецил-, тетрадодецил-, диоктилдифенил-, динонилдикрезил-, дидодецилдикрезилортосиликата. Л. Ф.

5383 П. Метод удаления лакокрасочного покрытия. Джадд (Method for removing paint from painted articles. Judd John S.) [Lyon Inc.]. Пат. США 2689198, 14.09.54

Метод удаления лакокрасочного покрытия состоит в последовательном прохождении окрашенным изделием следующих операций: погружения в ванну с холодным р-рителем (I), опрыскивания холодным I, вторичного погружения в ванну с холодным I, выдержки изделия в парах нагретого I и затем выдержки в холодной камере, где происходит охлаждение изделия и конденсация паров I. К. Б.

5384 П. Типографская краска, процесс для производства и процесс печатания. Курадо (Printing ink, process of making it and process of printing. Curado Joseph G.) [Sun Chemical Corp.]. Канад. пат. 504343, 13.07.54

Типографская краска содержит в качестве основного ингредиента органич. р-ритель, практически нелетучий при нормальном давлении и т-ре ~20°, смолообразное связующее, в качестве которого может быть взята малеиновоглицериновая алкидная смола, модифицированная высыхающим маслом, или фенолформальдегидная смола, модифицированная канифолью, и пигмент. Р-ритель, составляющий 50—60% от веса краски, является смесью парафиновых углеводородов, не растворяющих связующее и ароматич. углеводородов, являющихся р-рителем для связующего. Кол-во последних должно быть достаточно для того, чтобы все связующее находилось в р-ре и чтобы вязкость краски была 1100—6000 *спуаз* при 27°. Как парафиновые, так и ароматич. углеводороды должны перегоняться в пределах 301—311°. Кол-во ароматич. углеводородов равно ~10% от всего растворителя. Б. Б.

5385 П. Типографская краска. Крофтс, Роджерс (Printing inks. Crofts H., Rogers L. R.) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 699513, 11.11.53 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 2, 67 (англ.)]

Типографская краска, сохнущая в течение 1 мин., состоит из 2—6 ч. средней или тощей модифицированной высыхающим маслом алкидной смолы, 1 ч. фенолформальдегидной смолы, модифицированной естественной смолой и многоатомным спиртом органич. р-рителя, кипящего около 200°, пигментов, сиккативов и обычных добавок. Можно добавить незначительное кол-во воскообразного политена. Т. Ф.

5386 П. Бесцветная жидкость для печатания. Стейнхардт (Colorless printing fluid. Steinhardt David D.) [The National Cash Register Co.]. Пат. США 2654673, 6.10.53

Патентуется бесцветная жидкость для печатания, которая будет маркировать одним цветом лист для записи, сенсибилизированный аттапульгитом (attapulgite), и другим цветом — материал для записи, сенсибилизированный силикатом кальция. Указанная жидкость состоит из маслянистого хлорированного дифенила, в котором растворены ксантен-9, *о*-бензойная к-та, 3,6-*бис*-диэтиламино-9-*n*-нитроанилинолактам и соединение, в качестве которого берется 3,3-*бис*-*n*-диметиламинофенил-фталид или 3,3-*бис*-(*n*-диэтиламинофенил)-фталид. М. Г.

5387 П. Связующее для типографской краски с металлическим порошком. Мацура (Solvent for metal-powder printing ink. Matsuura Kiichiro), Япон. пат. 6110, 27.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11812 (англ.)]

Связующее состоит из 10 *кг* эмульсии соевого масла, 5 *кг* лака на тунговом масле, 200 *г* водн. р-ра, содержащего 4% желатины, и 400 *г* водн. р-ра, содержащего 10% Na_3PO_4. Т. Ф.

5388 П. Подготовка литографских гравировальных пластин. Мартинсон (Preparation of lithographic printing plates. Martinson Lawrence E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2697039, 14.12.54

Процесс подготовки литографских гравировальных пластин состоит в соответствующей экспозиции слоя сложного эфира коричной к-ты и поливинилового спирта, нанесенного на Zn-поверхность, и обработке экспонированного слоя органич. р-рителем, хорошо растворяющим слой эфира. Обработка р-рителем продолжается до тех пор, пока слой эфира не будет удален с Zn_2-поверхности в неэкспонированных местах, после чего оставшийся слой очищают с помощью монометилового или моноэтилового эфира этиленгликоля. Б. Ш.

См. также: 5217, 5247, 5256, 5273, 5285, 5289, 5291

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

5389. Исследования механизма химических методов размягчения древесины. Киссер, Серенчи (Untersuchungen über die Wirkungsweise der chemischen Erweichungsmethoden von Holz. Kisser Josef, Serentschy Wilhelm), Mikroskopie, 1953, 8, № 3/4, 84—95 (нем.; резюме англ.)

При действии фтористоводородной к-ты (I) на древесину происходит выщелачивание и изменение в-ва клеточных стенок, причем изменениям подвергается холоцеллюлоза, но не лигнин. Сильная усадка древесины в результате обработки, не устраняемая продолжительным дополнительным кипячением с водой, указывает на удаление в первую очередь гемицеллюлоз, имеющих гидрофильный характер. Меньшее значение имеет выщелачивание из древесины минер. компонентов. Возможно использование I для анатомо-микроскопич. исследования грубой структуры (характеристики и идентификации древесины твердых пород). Для изучения тонкой структуры и микроскопич. строения I применяться не может. В. В.

5390. Наблюдения гистерезиса влажной древесины при температурах выше 100°. Мальмквист (Beobachtungen zur hygroskopischen Hysterese von Holz oberhalb 100° C. Malmquist Lars), Holz Roh- und Werkstoff, 1953, 11, № 5, 174—175 (нем.)

В отличие от прежних исследований показано, что при адсорбции и десорбции влаги хвойной древесиной при т-ре выше 100° наблюдаются признаки «элементарного гистерезиса», что отражено на кривых наличием горизонтальных участков. По величине горизонтальные участки соответствуют 2% в изменении относительной влажности воздуха. А. К.

5391. Использование отходов древесины в Чили. Рубенс (El aprovechamiento de desperdicios de maderas Chilenas. Rubens Ernesto), Scientia (Valparaiso), 1953, 20, № 3, 142—152 (исп.)

Сообщение об использовании отходов древесины для произ-ва $(COOH)_2$, дубильных в-в, красителей, чистой целлюлозы путем обработки HNO_3, синтетич. смол и пластич. масс, строительных деталей (плит и т. п.) с применением вяжущих в-в, а также о составе древесины различных пород. И. З.

5392. Основные свойства опилок. Форрейтер (Grundlegende Eigenschaften von Sägespänen. Vorreiter Leopold), Holz-Zbl., 1953, 79, № 105, 1127—1128 (нем.)

Изучены физ. и хим. свойства опилок хвойных и лиственных пород от рамной и циркульной пилы. Первые представляют собой вытянутые в направлении волокна частицы; они обладают меньшим об. весом и поглощают больше воды при насыщении, чем вторые, имеющие кубическую форму. По мере уменьшения размеров частиц и роста их внутренней поверхности, увеличивается кол-во связующего и понижается давление, необходимое для изготовления изделий одинаковой прочности. Мелкие опилки труднее смачиваются и насыщаются водой, чем более крупные. Уменьшение частиц древесины связано с уменьшением pH р-ра, образующегося при смачивании их водой, так как кол-во выделяющейся при этом CH_3COOH увеличивается. Н. Р.

5393. Осахаривание древесины хвойных пород и верхнего слоя торфа. Банайтис (Spygliuočiu medienos ir durpyno vir utinio durpiu sluoksnio apcukrinimas. Banaitis J.), Тр. Литовск. с.-х. акад., 1953, 1, 235—246 (лит.; резюме русс.)

Изучение гидролиза хвойной древесины и верхнего слоя торфа из торфяника Эжерелис II показало, что при осахаривании древесины хвойных пород в 6 ступеней возможно получение гидролизного сахара с выходом 55—57%. Свыше 20% древесины (от веса абсолютно сухого в-ва) осахаривается 0,1 н. р-ром H_2SO_4 при 138,7° и давл. 3 *ат* в продолжение 45 мин. Каждая последующая ступень дает почти на 1/3 меньше выход сахара. Больший выход сахара достигается при более высоких т-рах (156,4—164°), 0,4 н. H_2SO_4 и гидролизе в течение 30—60 мин. за счет меньшего разложения сахара. При одинаковой величине остатка после гидролиза выход сахара больше в случае проведения гидролиза при более высокой т-ре. Древесина ели дает больший выход сахара чем древесина сосны; при гидролизе в одинаковых условиях непрогидролизовавшийся остаток у ели на 1—3% больше, чем у сосны. В первой ступени гидролиза неразложившегося торфа выход гидролизного сахара достигает 36%, на следующих ступенях гидролиза выход сахара уменьшается значительно больше, чем при гидролизе древесины хвойных пород. При гидролизе торфа рационально проведение одноступенчатого гидролиза при 164° в 0,025 н. р-ре H_2SO_4. Остатки торфа после гидролиза дают более калорийное топливо (на 600 *кал/кг* больше), чем исходный торф. М. Ш.

5394. Поведение свободного фтористого водорода в древесине. Шульце, Мюллер (Über das Verhalten von freiem Fluorwasserstoff im Holz. Schulze Bruno, Müller Rudolf), Angew. Chemie, 1953, 65, № 13, 344—346 (нем.)

При введении газообразного фтористого водорода (I) в древесину, последняя пропитывается им. При хранении такой древесины в закрытом пространстве рядом с необработанной, происходит передача I необработанной древесине. Соли фтористоводородной к-ты, введенные в древесину, выделяют свободный I в сравнительно больших кол-вах и в течение продолжительного времени. Выделение быстродействующего I (газовая фаза) имеет важное значение в борьбе с разрушающими древесину насекомыми. Описываются колич. методы для определения поглощения и отдачи I древесиной: весовой метод,

титрование $Th(NO_3)_4$, осаждение CaF_2 из р-ра $CaCl_2$.
В. В.

5395. **О консервировании столбов для изгородей.** **Борг** (Om konservering av stängselstolpar. Borg I.), Beten. Vallar. Mossar, 1953, **5**, № 9, 139—141 (швед.)

Даны практич. указания по консервированию столбов для изгородей доступными на местах способами (окунание столбов со свежими торцевыми срезами в ванну или бак с защитными составами; обжигание столбов, имеющих остатки коры или луба, с последующим неоднократным обмазыванием их доступными водорастворимыми защитными составами или маслами).
Э. Н.

5396. **Краткое описание производства древесно-волокнистых плит.** **Вежбицкий** (Krótki zarys produkcji plyt pilśniowych. Wierzbicki Antoni), Mater. budonl., 1953, **8**, № 11, 311—318; 1954, **9**, № 4, 105—109 (польск.)

Приведено описание операции обезвоживания массы и высушивания отформованных плит, а также оборудование для прессования и технология прессования.
Л. П.

5397. **Производство древесно-волокнистых плит и их применение в польской технике.** **Вежбицкий** (Pyty pilsniowe, nowe materiay w technice krajowej. Wierzbicki A.), Przem. chem., 1953, **9**, № 8, 400—404 (польск.)

Краткий обзор. Библ. 20 назв. И. Р.

5398. **Нерегулярность в строении целлюлозы.** **Чентола** (Irregolarità nella costituzione della cellulosa. Centola Germano), Ricerca scient., 1953, **23**, № 10, 1780—1784 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Проведено хроматографич. определение некоторых моноз, полученных в результате полного гидролиза отдельных фракций некоторых отбеленных целлюлоз различного происхождения: хлопкового пуха; сульфитной буковой целлюлозы и целлюлозы из тростника; сульфитной и сульфатной целлюлозы из сосны. Установлена невозможность даже для наиболее очищ. препаратов целлюлозы выделения полимера, состоящего только из ангидридов глюкозы. На основании этих данных следует принять, что некоторое кол-во находящихся в полиозах древесины моноз (преимущественно ксилоза и манноза) вместе с глюкозой входит в состав макромолекул целлюлозы.
И. З.

5399. **Водорастворимые метил- и карбоксиметилцеллюлозы.** **Штавиц** (Die wasserlöslichen Methyl- und Carboxymethylzellulosen. Stawitz Julius), Prakt. Chemie, 1953, **4**, № 10, 203—204 (нем.)

Перечислены возможные области применения водорастворимых метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 39001.
Е. К.

5400. **О сущности процессов, происходящих во время сульфитной варки. II. О стабильности варочной кислоты и ее значении в процессе сульфитной варки.** **Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н., Лемберанская М. П.**, Материалы Центр. н.-и. ин-та целлюлозной и бумажной пром-сти, 1953, № 40, 63—91.

Опыты по окислению варочной к-ты в различных условиях показали, что процесс ее окисления тормозится в присутствии глюкозы и лигнина. При высоких т-рах глюкоза ускоряет процесс окисления, лигнин остается ингибитором р-ции. Устойчивость варочной к-ты к действию кислорода зависит от природы основания, она возрастает с увеличением атомного веса катиона (Na — Mg — Ca) и с увеличением содержания основания. Скорость сульфитной варки обратно пропорциональна степени стабильности варочной к-ты, она увеличивается в присутствии окислителей (Cu^{2+} и O_2).
М. Ш.

5401. **Об отбеливании полуцеллюлоз.** **Славик, Машура** (O bieleni polocelulóz. Slávik I., Masura V.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 1, 44—53 (словац.; резюме русс., нем.)

При отбеливании полуцеллюлоз из бука, ели и тополя, получаемых при обычной сульфитной или нейтрально-сульфитной варке, наиболее выгодным сырьем из-за низкого расхода хлора и высокого выхода целлюлозы оказались лиственные породы, а из них тополь из-за высокой белизны небеленой полуцеллюлозы. Для экономии отбеливающих в-в рекомендуется варку отбеливаемой полуцеллюлозы довести до получения полуцеллюлоз из бука и из тополя с выходом ~70—**75%** и из ели ~65—70%. При этом понижение выхода небеленой целлюлозы не вызывает понижения выхода целлюлозы после отбелки. Разницы между полуцеллюлозами, получаемыми бисульфитным и моносульфитным способами, не наблюдается. По содержанию в них лигнина, затратам хлора при отбелке и выходам целлюлозы они равноценны. На расход хлора оказывает значительное влияние степень дефибрирования. Оптимальной степенью дефибрирования полуцеллюлоз является 15—25° Ш. Р. Проверены следующие методы понижения расхода хлора при отбелке полуцеллюлоз: а) предварительное отбеливание с применением гипохлорита перед хлорированием по методу Мак-Миллана и Сэннесона; б) обработка щелочью перед хлорированием по методу Риса; в) многоступенчатая отбелка; г) повышение степени помола массы перед отбелкой. Все четыре метода приводят к понижению общего расхода хлора. Лучший материал для выработки бумаги получается при пятиступенчатой отбелке, с двойным хлорированием после дефибрирования и с сортированием неотбеленной полуцеллюлозы.
А. З.

5402. **Полухимический способ получения целлюлозы из багассы и других растительных волокон.** **Атчисон** (Mechano-chemical pulp process. Production from bagasse and other vegetable fibres. Atchison Joseph E.), World's Paper Trade Rev., 1954, **142**, № 14, 1118, 1120, 1122, 1124, 1126, 1128, 1130, 1132 (англ.)

Из багассы соломы, травы или других волокнистых отходов с.-х. при сульфатной или натронной варке при т-ре ~100° в течение ~1 часа при одновременном действии импеллера гидроразбивателя и атмосферном давлении получена целлюлоза лучшего качества и с выходом на 6—8% выше, чем целлюлоза из этого же сырья, полученная обычным способом.
Н. Р.

5403. **Бамбук — важное сырье для целлюлозно-бумажной промышленности. Монография I, II.** **Дешпанде** (Bamboo: an important raw material for pulp and paper industry. A monograph. I and II. Deshpande P. R.), Indian Pulp and Paper, 1954, **8**, № 7, 337—340; № 8, 377—383 (англ.)

Приведены данные, характеризующие запасы бамбука в ряде стран и особенности возобновления бамбуковых насаждений. Рассмотрено строение стебля, строение волокон и приведен хим. состав древесины бамбука различных видов. Средняя длина бамбукового волокна 2,73 *мм*, а толщина ~30 μ. Приведены результаты опытных щел. преимущественно сульфатных варок бамбука, соотношение $NaOH : Na_2S$ в варочном щелоке 2 : 1. Продолжительность варки 2 часа при 108—115° и 3 часа при 153°. Выход небеленой целлюлозы до 47%, беленой 40—43%.
М. Б.

5404. **Временная методика определения растворимости целлюлозы в щелочи.**— (A tentative method for determination of alkali solubility of pulp.—), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 4, 119—121 (швед.)

Усовершенствованная методика Аналитического Комитета шведской центральной лаборатории целлюлозной пром-сти заключается в следующем: 1,5 *г* измельченной целлюлозы помещается в склянку, содержащую 180 *г* NaOH в 1 *л* р-ра. После 2 мин. набухания целлюлоза в течение 3 мин. разбивается на мешалке, через 1 час масса фильтруется. Определение к-ва растворившейся части целлюлозы производится путем окисления ее избытком $K_2Cr_2O_7$, с последующим определением избытка бихромата, титрованием Na_2SO_3 после добавления KJ. При колориметрич. определении конц-ия неизрасходованного бихромата измеряется в спектрофотометре. 1 *мг-экв.* бихромата соответствует 685 *мг* растворившейся целлюлозы. М. Н.

5405. Определение содержания лигносульфоновых кислот в отработанных сульфитных щелоках и их растворах. Гончарчик (Oznaczanie zawartości kwasów lignosulfonowych w ługach posiarczynowych i ich roztworach. Gańczarczyk Jerzy), Przegl. papiern, 1955, **11**, № 2, 43—44, 53—54 (польск.)

В обзоре критически рассмотрены предложенные весовые, объемные, колориметрич. и другие методы определения содержания лигносульфоновых к-т в сульфитных щелоках. Библ. 62 назв. Л. П.

5406. Быстрое окисление отработанного щелока посредством перекиси водорода для определения в нем неорганических веществ. Нёйман (Schnelle Oxydation von Sulfitablauge mit Wasserstoffperoxyd zur Bestimmung ihrer anorganischen Bestandteile. Neumann Fritz), Das Papier, 1953, **7**, № 19/20, 388—391 (нем.; резюме англ., франц.)

Быстрое и полное окисление большого кол-ва отработанного сульфитного щелока производится с перекисью водорода, и смесь после охлаждения медленно выливается в колбу Кьельдаля, содержащую кипящую H_2SO_4. М. Ч.

5407. Некоторые результаты исследования дефибрирования горбылей и рейки. Бранналь, Оттар (Noen forsøksresultater fra sliping av bakhon. Brandal J., Ottar H.), Norsk skogind., 1954, **8**, № 6, 210—216 (норв.; резюме англ.)

Полученная из отходов (горбыли и рейки) древесная масса мало отличалась по качеству от древесной массы, полученной из баланса, но при сортировании в щеполовках задерживалось большее кол-во щепы. Снижение производительности машин наблюдалось только в случае работы с мелкими отходами. М. Н.

5408. Смоляные затруднения, вызываемые сульфитной целлюлозой. Густафссон (Hartssvårigheter förorsakade av sulfitcellulosa. Gustafsson Charley), Norsk skogind., 1954, **8**, № 2, 54—59 (швед.)

Исследовалось влияние pH среды и различного рода добавок на кол-во «вредной» смолы, отлагающейся на поверхности медной мешалки (1450 об./мин.), при перемешивании суспензий различных, небеленых, сульфитных целлюлоз при 40° в течение 2 час. Кол-во отложившейся смолы определялось растворением ее с последующим испарением р-рителя и сушкой. Для каждого опыта было взято 200 *г* воздушно-сухой целлюлозы в 6 *л* воды. Величина pH устанавливалась добавлением к суспензии CH_3COOH или едкого натра. Установленное pH поддерживалось постоянным в течение каждого опыта. В результате исследований установлено, что в кислой среде выделяется лишь незначительное кол-во «вредной» смолы, но с увеличением pH от ~6 до ~9 кол-во отложившейся смолы резко возрастает, а с дальнейшим повышением pH вновь начинает падать. Кол-во «вредной» смолы, выделявшейся из различных целллюлоз (из 200 *г*) при pH 6 составляло 20—50 *мг*, в то время как при pH 7 разница в кол-вах отложившейся «вредной» смолы для различных целлюлоз резко возросла (50—1400 *мг*). Наибольшее кол-во «вредной» смолы выделяется из сульфитных целлюлоз при pH среды 7. Добавление увеличивающихся кол-в $Al_2(SO_4)_3$ в целлюлозную суспензию при pH 7 снижает кол-во отложений «вредной» смолы. При pH 5 и содержании 50 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ наблюдается максимум смоляных отложений. Было также обследовано влияние солей, обычно присутствующих в жесткой воде. Присутствие ионов кальция и магния неблагоприятно действуют на устранение смоляных затруднений. Добавление в целлюлозные суспензии при pH 7 различных поверхностноактивных в-в снижает смоляные отложения. Определенной зависимости между кол-вом смолы, остающейся в целлюлозе, и кол-вом выделяющейся «вредной» смолы в работе не установлено. М. Б.

5409. Размол целлюлозы в лабораторной мельнице. Кенуэрти (Maling av cellulose i laboratoriemølle. Kenworthy I. W.), Norsk skogind, 1954, **8**, № 3, 103—105 (норв.; резюме англ.)

Дана характеристика работы мельницы Йокро, принятой в Германии в качестве стандартного размалывающего аппарата. Описано изменение этого аппарата, заключающееся в том, что корпус и цилиндр размалывающих ячеек лишаются обычного рифления. Испытания измененного прибора показали, что степень помола в нем получается меньшая, чем при рифленых ячейках, но прочность отлитых листов бумаги оказалась практически одинаковой как при рифленых, так и при гладких ячейках. Сделанные наблюдения показывают, что по мере срабатывания рифления в стандартной мельнице Йокро степень размола целлюлозы изменяется. Видоизмененная мельница Йокро может быть предложена в качестве стандартного прибора. М. Н.

5410. Лабораторные исследования изменений прозрачности целлюлозы в процессе ее размола и облагораживания. Яйме, Поммер. (Über durch Mahlung und Veredlung hervorgerufene, an Prüfblättern gemessene Opazitätsänderungen von Zellstoffen. Yayme Georg, Pommer Hildegunde), Das Papier, 1954, **8**, № 13/14, 259—268 (нем.; резюме англ., франц.)

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением степени размола необлагороженной целлюлозы, ее прозрачность увеличивается. Быстрое увеличение прозрачности наблюдается при разработке волокна до 30° ШР, затем некоторое замедление повышения прозрачности до степени размола 70° ШР; при значениях размольного числа, превышающих 70° ШР, вновь возобновляется резкое повышение прозрачности размалываемого волокна. Процессы холодного и горячего облагораживания целлюлозы по-разному влияют на ее оптич. свойства. Условия холодного облагораживания были следующие: конц-ия массы 5%, т-ра обработки 20°, время обработки 60 мин., конц-ия щелочи варьировала 2, 3, 5, 8, 10, 12 и 15%. Горячее облагораживание производилось при конц-ии массы 15%, т-ре обработки 80° и времени обработки 4 часа, конц-ия щелочи 5, 10 и 15%. Установлено, что степень очистки целлюлозы от гемицеллюлоз при холодном облагораживании выше и прозрачность ее ниже, чем целлюлозы, облагороженной горячим способом. Оптимальное снижение прозрачности, при максим. содержании α-целлюлозы в целлюлозе холодного облагораживания, достигается при 10%-ной конц-ии щел. р-ра, повидимому, при этих условиях обеспечивается наибольшее набухание волокна и растворение гемицеллюлоз, расположенных внутри стенок целлюлозного волокна. При размоле целлюлозы высокой степени облагораживания с повышением степени размола, наблюдается снижение про-

зрачности целлюлозы. При этом также большое влияние оказывает степень размола волокна. М. Б.

5411. **Сортирование бумажной массы. Ранхаген** (The screening of paper-making pulp. Ranhagen G.), World's Paper Trade Rev., 1953, Nov., 24, 27—28, 30, 32, 34, 36 (англ.)

Изложены современные взгляды и практика работы по сортированию бумажной массы в бумажной пром-сти Швеции. Дано разделение оборудования для сортирования на группы (по Стинбергу) согласно его конструктивным особенностям и принципу работы. Описаны различия работы сортировок каждой группы с характеристикой включений, отделяемых из бумажной массы при сортировании на сортировках разных типов. Приведены схемы целесообразного использования сортировок различных групп для сортирования бумажной массы. Основным принципом сортирования является равномерность конц-ии и подачи потоков массы, направляемых на сортировки. Сортировочные отделы должны быть обеспечены измерительной и регулирующей аппаратурой (регуляторы объема и конц-ии потоков, измерители уровня, регуляторы нагрузки и т. д.). М. Б.

5412. **О сортировании небеленой сульфитной целлюлозы. Ранхаген** (Synpunkter på silning av oblekt sulfitmassa. Ranhagen Gustav), Svensk papperstidn., 1953, 56, № 15, 565—576 (швед.)

Даны характеристики различных типов аппаратов для сортирования целлюлозы, типичных загрязнений и примеры комбинирования сортировок с учетом двухступенчатого сортирования. Применяемые сортировки должны образовать единую систему, в которой каждый аппарат работает в наиболее благоприятных для него условиях. Э. Н.

5413. **О технологической характеристике сеток бумагоделательных машин. Брехт, Розенлев** (Beitrag zur technologischen Kennzeichnung von Papiermaschinensieben. Brecht Walter, Rosenlew Nils), Das Papier, 1953, 7, № 19/20, 331—334, 335—388 (нем.)

Обезвоживающая способность сеток для бумагоделательных машин обычно характеризуется так называемым «живым сечением» сетки (общей площадью ячеек сетки). Последнее может быть определено замером отдельных ячеек сетки с последующим расчетом открытой поверхности или с помощью оптич. метода. Приведены методы расчета «живого сечения» сеток различного плетения и таблицы, показывающие изменение «живого сечения» в зависимости от номера сетки и формы ее ячеек. Описан оптич. метод определения «живого сечения» сетки (схема и устройство прибора). М. Б.

5414. **Качество бумаги и картона применительно к использованию для печати. Олуэй** (The quality of paper and board in relation to its usage-printing. Alway H. H. T.), World's Paper Trade Rev., 1954, 141, № 23, 1842, 1844, 1846, 1848, 1850 (англ.)

Пригодность бумаги и картона для печати может быть установлена путем определения с помощью приборов белизны, гладкости, лоска, влажности и других свойств бумаги, а также использования для этой цели лабор. печатного пресса. Изложена зависимость скорости высыхания, лоска и качества печати от качества бумаги и pH ее поверхности. Отмечается необходимость дополнительных исследований по вопросу использования печатного пресса для определения печатных свойств бумаги. М. Б.

5415. **Лоск бумаг машинной гладкости. II. Зависимость лоска от состава массы. Петерсон** (Glans hos MG-papper. II. Glansens beroende av mäldens sammansättning. Peterson V.), Svensk papperstidn., 1954, 57, № 6, 191—193 (швед.; резюме англ., нем.)

Лоск бумаг односторонней гладкости исследовался с помощью глориметра Ингерсолля, причем было установлено, что: лоск уменьшается с ростом величины отношения кол-в гемицеллюлозы к лигнину в массе, при неклееной бумаге он несколько уменьшается с увеличением pH; при клееных бумагах pH и кол-во проклеивающих в-в на лоск бумаги существенно не влияют, небольшие добавки крахмала и каолина в бумагу практически не оказывают влияния на ее лоск. Часть I см. РЖХим, 1955, 22629. М. Н.

5416. **Опыты с карбоксиметилцеллюлозой в бумажной промышленности. Вурц** (Erfahrungen mit Carboxymethylcellulosen in der Papierindustrie. Wurz Otto), Das Papier, 1953, 7, № 19/20, 377—381 (нем.)

Описаны некоторые важные свойства р-ра натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и действие этого в-ва в произ-ве бумаги. Указаны наполнители и красители и методы определения карбоксиметилцеллюлозы в бумагах. Рассмотрено улучшение поверхности бумаг как результат проклейки. М. Ч.

5417. **Изучение мягчителей для бумаги. Кубат** (Studieröver mjukgöringsmedel för papper. Kubat J.), Svensk papperstidn., 1953, 56, № 19, 739—744 (швед.)

Исследованы в качестве мягчителей для бумаги некоторые соли алканол- и алкиламинов, N-алканоламиды и галогениды аммония. Опытные образцы бумаг пропитывались исследуемыми видами мягчителей и высушивались на открытом воздухе, после чего определялась их жесткость на аппарате Кларка. Наиболее эффективными показали себя N-алканоламиды и хлоргидрат алканоламины. Степень жесткости умягченных бумаг зависит от метода обработки и сушки. Э. Н.

5418. **Достижения в области обработки бумаг силиконами. Томпсон** (New developments in silicone treated papers. Thompson J. F.), Paper. Film and Foil Converter, 1954, 28, № 3, 22—23 (англ.)

Бумаги, обработанные с одной или с обеих сторон силиконом типа ДС-110, пригодны в качестве прокладок или упаковок липких материалов в резиновой пром-сти, при изготовлении защитных лент, для упаковки полированных металлич. изделий, кондитерских и вообще всяких липких и марких материалов, как-то: смол, клеев, восков и т. п. Испытания бумаг, обработанных ДС-1107, на старение дали хорошие результаты. Для склеивания бумаг, обработанных силиконами, используются особые клеи (фирменные). Преимуществом силиконовых бумаг перед другими прокладочными материалами является дешевизна. М. Н.

5419. **Перевод бумажного полотна с сетки в прессовую часть с помощью вакуума. Бернетт** (Vacuum transfer from wire to press section. Burnett R. W.), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1953, 16, № 8, 36, 37, 38, 41 (англ.)

Предложено вакуумное устройство для перевода полотна бумаги с сетки в прессовую часть бумагоделательной машины и конструкция самой машины, запроектированной для работы на скоростях до 610 *м/мин*. Освещены особенности хода и работы прессовых сукон, контактирующихся с вакуумными камерами передаточных и отсасывающих валов. М. Б.

5420. **Измерение и регулирование потоков на целлюлозно-бумажных предприятиях. Ландесман** (Flow measurement and control in pulp and paper mills. Landesman A. L.), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, 17, № 2, 62—64 (англ.)

Изложен принцип работы различных приборов для измерения и регулирования производственных потоков на целлюлозно-бумажных предприятиях. Замер скорости движения потока является основным принципом

работы приборов такого типа. Приведены схемы автоматич. регулирования потоков для варочного отдела крафтцеллюлозного з-да. Представляет интерес регулируемая подача воздуха и расплавленной серы в печи в зависимости от содержания SO_2 в газе; регулируемая подача воды и слабой к-ты в поглотительные башни для обеспечения однородной к-ты; регулируемая подача к-ты, щепы и пара в котел, сохраняющая однородность выпускаемой целлюлозы. Высокая точность работы приборов по замеру потоков обеспечивается при скоростях потока, не превышающих 50—80% максимальной. В потоках, где можно предвидеть появление коррозии, следует использовать приборы, специально изготовляемые для работы в этих условиях. М. Б.

5421. **Измерение веса бумаги с помощью «бетакомпаратора LKB 3265». Х а н с с о н** (Ytviktsmätning av papper med Betakomparator LKB 3265. H a n s s o n K a r l - F i l i p), Svensk papperstidn., 1953, **56**, № 15, 590—597 (швед.)

Исследованы возможность и степень точности непрерывных замеров веса 1 $м^2$ бумажного полотна на бумажной машине с помощью β-лучей. Для этой цели конструкция прибора «бетакомпаратор LKB 3265» улучшена путем внесения в него некоторых конструктивных изменений. Чтобы предотвратить забивание окошка источника излучения и ионизационной камеры волокнистой массой применено спец. вентиляционное устройство. Рассмотрено влияние скорости движения бумажного полотна на точность замеров. Точность определений на этом приборе в пределах веса 50—65 $г/м^2$ составляет 1,5%. Э. Н.

5422 Д. **Исследование щелочного брожения с целью получения глицерина из гидролизатов древесины. Ш и ш к о в а З. П.** Автореф. дисс. канд. биол. н., Ин-т лесохоз. проблем АН ЛатвССР, Рига, 1955

5423 П. **Процесс удаления кислоты из древесных смол. Л а м б ь о т т** (Procédé pour la désacidification de goudrons de bois. L a m b i o t t e A u g u s t e) [Sific A.-G.]. Франц. пат. 1028810, 28.05.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 901 (франц.)]

Через смолу пропускают противотоком, желательно в перегонной колонне, паро-газовую смесь от переугливания древесины, предварительно охлажденную до 80—100°. Н. Р.

5424 П. **Древесный уголь в качестве фильтрующей среды. П и к к а р д, Г а р л е н д** (Charcoal filtering medium. P i c k a r d J o s e p h A l l e n, G a r l a n d C h a r l e s S a m u e l) [Metafiltration Co., Ltd]. Пат. ГФР 689779, 8.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 8182 (нем.)]

Измельченная древесина освобождается от летучих в-в в железной реторте при ~500—600° и переугливается. Строение древесины не нарушается. Н. Р.

5425 П. **Обесцвечивание сосновой живицы** (Décoloration de la gemme de pin) [Comptoir G. Denies et Cie]. Франц. пат. 1044053, 13.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 765 (франц.)]

Терпентин, предварительно очищенный общеизвестным способом, пропускают для обесцвечивания один или несколько раз через водн. р-р щавелевой к-ты или ее солей. Н. Р.

5426 П. **Способ осахаривания целлюлозосодержащих материалов разбавленными кислотами в перколяторе. Х ю т т и н г е р** (Verfahren zur Verzuckerung von cellulosehaltigem Material mit verdünnten Säuren im Druckperkalator. H ü t t i n g e r W i l h e l m) [Holzverzuckerungs — G. m. b. H.]. Пат. ГФР 883280, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8013 (нем.)]

В начале процесса превращение гемицеллюлоз в мономерные сахара проводится так, что содержащийся в клеточных полостях воздух вытесняется к-той. Перколятор при этом почти доверху наполняется разб. к-той. После нагрева до ~150° в течение 15 мин. компримированный воздух сдувается и перколятор окончательно наполняется кислотой. Т. И.

5427 П. **Осахаривание веществ, содержащих целлюлозу. К о б а я с и** (Saccharification of cellulose-containing substances. K o b a y a s h i T a t s u k i c h i) [Governer of Hokkaido]. Япон. пат. 1522, 23.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 618 (англ.)]

Опилки в кол-ве 2,3 *кг*, содержащие 14,5% влаги, заливают путем распыления 2,938 *кг* 59%-ной H_2SO_4, перемешивают 20 мин. при 40° и после добавления 8 *л* воды, нагревают за 10 мин. до 98°. Р-р нагревают 1 час. при 98° в присутствии порошкообразного фосфата, барботируемого воздухом. Осадок фильтруют и промывают 16,5 *л* воды, насыщенной $CaSO_4$. Полученный фильтрат (21,1 *л*), содержащий 4,1% сахара и 14% H_3PO_4, смешивают при 90° с 6,3 *кг* $Ca(OH)_2$ в 12 *л* воды, осадок отфильтровывают и промывают 8,2 *л* воды. Полученный осадок содержит 7,8 *кг* $Ca(H_2PO_4)_2$, а фильтрат — 0,95 *кг* сахара. М. Ш.

5428 П. **Отделение сахарного раствора, полученного при осахаривании древесины серной кислотой, от серной кислоты. Д е г у т и** (Separation of sugar solution from sulfuric acid-sugar solution obtained by the saccharification of wood with sulfuric acid. D e g u c h i M a s a o). Япон. пат. 2000, 14.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 618 (англ.)]

Раствор сахара и H_2SO_4 обрабатывается 0,25 н. NH_4OH или KOH и 0,75 н. $Al(OH)_3$ и охлаждается ниже 10°. При этом H_2SO_4 отделяется в виде кристаллич. квасцов. М. Ш.

5429 П. **Способ защиты древесины путем пропитки водорастворимыми солями кремнефтористоводородной кислоты. К о к о ш и н с к и й** (Verfahren zum Schützen von Holz durch wasserlösliche Silicofluoride mittels. Durchtränkung mit deren Lösungen. K o k o s c h i n s k i A l f r e d) [Gemiche Werke Albert]. Пат. ГФР 878839, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7974—7975 (нем.)]

Древесина, пропитанная водн. р-рами солей кремнефтористоводородной к-ты (конц-ией 5—10%), нагревается не менее 1 часа при т-ре выше 40° для закрепления пропиточных солей в древесине и уменьшения их выщелачиваемости. Н. Р.

5430 П. **Предохранение от загнивания древесины бука** (Procédé pour empêcher la moisissure du bois de hêtre) [Allgemeine Holzimpraegnierung G. m. b. H.]. Франц. пат. 1059353, 24.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 962 (франц.)]

Паренхима растущих или срубленных буковых деревьев убивается введением хлората натрия, хлоральгидрата, крепких спиртов, формальдегида, фтористоводородной к-ты, трихлорфенола и т. д., чем предотвращается возможность закупорки сосудов. Н. Р.

5431 П. **Процесс обработки древесины и получающийся при этом материал. Х н д з о р ь я н - Я б л о к о в, Д е л о р, Ф а л и н с к а я, Л о т и** (Process for treating wood and resulting article. K h n d z o r i a n - I a b l o k o f f A r t h u r, D e l o r d A n d r e, F a l i n s k i M a r i e, L a u t i e R a y m o n d) [Office National d'Études et de Recherches Aeronautiques]. Пат. США 2674543, 6.04.54

Процесс изготовления упрочненного листового материала из древесины, лишенной на 85% инкрустов, с сохранением целлюлозы в неизмененном состоянии, с заполнением внутриклеточных и межклеточных полостей древесины меламиноформальдегидной смолой,

состоит в вымачивании древесины в течение 12 час. в 10%-ном р-ре NaCl, приблизительно при 60°, причем в волокне образуются свободные полости в результате распадения лигнина. Затем древесина извлекается из ванны и обрабатывается суспензией маламиноформальдегидной смолы, заполняющей поры не менее чем на 70% от веса сухой древесины. Смола отверждается путем нагревания обработанной древесины при т-ре, при которой происходит полимеризация меламиноформальдегидной смолы. М. Н.

5432 П. Метод пропитки сухой древесины в закрытом резервуаре (Framgangsmate til impregnering av torr ved i lukket beholder) [Pechiney Cie de Produits Chimiques et Électrometallurgiques. Progil, S. A.]. Норв. пат. 816619, 13.04.53 [Norsk tidende industr. rettsvern., 1953, № 16, 149 (норв.)]

Изменение метода, предусмотренного норвежским пат. 79670, в применении к пропитке (консервированию) сухой древесины в закрытом резервуаре. Э. Н.

5433 П. Способ получения искусственных изделий (полотнищ, трубок, стержней) из гидратцеллюлозы. Беккер, Шёнен, Лаубенбергер (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden, wie endlose Bahnen, Rohre oder Stäben, aus Hydratcellulose. Becker Ernst, Schoenen Franz, Laubenberger Herbert) [Dynamit-A.-G., vormals, Alfred Nobel und Co.]. Пат. ГФР 869862, 9.03.53 [Das Papier, 1953, 7, № 15/16, 179 (нем.)]

Хлопок, натронная целлюлоза, сульфитная целлюлоза, гидратцеллюлоза или регенерированная целлюлоза смешиваются в гомогенную массу с ~4 вес. ч. 70% р-ра $ZnCl_2$; масса формуется, нагревается до 80—100°. После охлаждения продукт отмывается от $ZnCl_2$, сушится. Сухой материал можно каландрировать, вытягивать, штамповать, строгать. В замеску можно прибавлять красящие в-ва, графит и т. д. Т. И.

5434 П. Метод удаления воды из волокнистых масс. Гастон (Method of removing water from fibrous masses. Gaston Jack E.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2633062, 31.03.53

Метод сушки волокнистых плит с предварительной подготовкой водн. суспензии волокон минер. шерсти, формованием волокнистой массы путем обезвоживания в формах, прессованием (с дополнительным удалением воды) для получения плит требуемой толщины. Вода, остающаяся в последних после прессования, удаляется при укладке плит их нижней поверхностью на наклонные плоскости (обезвоживающего устройства) с углом наклона от 15 до 90° (к горизонтали). Оставшаяся в плитах вода стекает под влиянием силы тяжести, не изменяя толщины или степени уплотненности плит. По окончании обезвоживания, производится сушка, переведенных в горизонтальное положение плит, нагревом. М. Б.

5435 П. Метод получения высоковязкого эфира целлюлозы. Зельман (Verfahren zur Herstellung hochviskoser Celluloseester. Sellmann Rolf). Пат. ГФР 888686, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 224 (нем.)]

Сложный эфир целлюлозы получают с применением $ZnCl_2$ в качестве катализатора. По окончании этерификации к ацелирующей смеси прибавляют эквивалентное $ZnCl_2$ кол-во Na-соли жирной к-ты, напр. ацетат Na. Осаждение и промывку эфира осуществляют разб. р-ром жирной к-ты, конц-ия к-ты в р-ре не меньше 30%, напр. 40%-ной пропионовой к-той. Таким методом получают сложный эфир целлюлозы, напр. трипропионат целлюлозы. А. С.

5436 П. Приготовление легко фильтрующейся карбоксиметилцеллюлозы из твердой Na-соли карбоксиметилцеллюлозы. Лиф (Method of preparing solid non-gelled easily filterable carboxymethylcellulose from solid sodium carboxymethylcellulose. Leaf Clyde W.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2698322, 28.12.54

Метод приготовления карбоксиметилцеллюлозы, образующей легко фильтрующиеся р-ры, состоит в добавлении твердой Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, содержащей 0,5 или немного более групп гликолевой к-ты на 1 элементарное звено целлюлозы, к р-ру серной к-ты с конц-ией, по крайней мере, 5%, либо 35% или немного более. А. С.

5437 П. Метод предварительной обработки древесины перед варкой целлюлозы (Framgangsmåte til forbehandling av flis for koking av masse) [Wikmans bytte Bruks Aktiebolag, Wikmanshyttan, Sverige]. Норв. пат. 81594, 81595, 7.04.53 [Norsk tidende industr. rettsvern, 1953, № 16, 144 (норв.)]

Метод предварительной обработки древесины перед варкой целлюлозы с целью создания условий для быстрой пропитки варочной жидкостью заключается в обработке окоренной или неокоренной древесины паром при 80—100° не менее 10 час., предпочтительно 12—16 час., с возможным последующим охлаждением путем подачи воды. По пат. № 81895, обработка паром при 80—100° не менее 3 час. Э. Н.

5438 П. Щелочная варка лигноцеллюлозы в присутствии кислорода для получения целлюлозы, ванилина и других продуктов окисления лигнина. Маршалл, Санки (Alkaline pulping of lignocellulose in the presence of oxygen to produce pulp, vanillin, and other oxidation products of lignin substance. Marshall Harry Borden, Sankey Charles Alfred) [The Ontario Paper Co. Ltd]. Пат. США 2686120, 10.08.54

Предложен процесс одновременного получения из древесной щепы волокнистой целлюлозы и ванилина, состоящий в варке щепы при 150—200° в присутствии щелочи (в виде NaOH или смеси NaOH и Na_2S), при пропускании в варочную смесь газа, в виде мелких пузырьков содержащего свободный кислород. Т. И.

5439 П. Перегонка жирных кислот, таллового масла и т. п. Потс, Олсон (Distillation of fatty acids, tall oil, and the like. Potts Ralph H., Olson Roy N.) [Armour and Co.]. Пат. США 2627500, 3.02.53

Процесс переработки жирных к-т и таллового масла заключается в перегонке их в несколько ступеней, каждая из которых состоит из зоны дистилляции и зоны конденсации. Из зоны конденсации каждой ступени производится частичный отбор конденсата; в конце этой зоны вводится водяной пар, который вместе с остальной частью материала направляется в зону дистилляции предыдущей ступени. А. Е.

5440 П. Процесс разгонки таллового масла. Потс (Process for distilling tall oil. Potts Ralph H.) [Armour and Co.]. Пат. США 2674570, 6.04.54

Входящая в состав таллового масла смесь жирных (ЖК) и смоляных (I) к-т, летучих неомыляемых в-в (НВ), а также пека (П) разделяется на компоненты путем фракционированной разгонки в колонне под вакуумом в присутствии водяного пара. Колонна разделена в вертикальном направлении на отдельные зоны, в каждой из которых находится слой жидкости. Для получения фракции I с низким содержанием НВ и П, смесь ЖК и I постепенно вводится в промежуточную зону колонны. В зонах верхней части колонны поддерживается более низкое давление, чем в зонах нижней части, вследствие чего фракция ЖК отделяется и поступает из промежуточной зоны вверх, а смесь I и НВ вниз. Смесь I и П быстро подается в зону быстрого испарения при давлении более низком, чем имевшееся в колонее в момент выпуска смеси. Неперегнанная

часть I и II обрабатывается паром для выделения дополнительного кол-ва I. Фракция I, выходящая из зоны испарения, содержит небольшое кол-во HB и II. Н. Р.

5441 П. Водорастворимые производные несульфированного лигнина. Паттерсон, Балон (Water-soluble derivatives of unsulfonated lignin. Patterson George Harold, Balon Walter Jean) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676170, 20.04.54

Водорастворимые производные лигнина, обладающие дубящими свойствами, получаются при взаимодействии лигнина с формальдегидом и галоидозамещенной карбоновой к-той алифатич. ряда в щел. р-ре при т-ре ~20—105° с последующим подкислением реакционной массы для выделения продукта р-ции. Н. Р.

5442 П. Ванилин из отработанного щелока от сульфатного или натронного процесса. Канеко, Митобе (Vanilin from waste liquor by use of the sulfate or soda process. Kaneko Kyozo, Mitobé Tokuaki) [Hokuetsu Paper Manufg. Co.]. Япон. пат. 4331, 2.09.53

Обработанный щелок пропускают через верхнюю часть башни, наполненной зернами фарфора. Бутанол вводится противотоком снизу, собирается наверху, перегоняется и возвращается в цикл. Остаток, содержащий 4,3-$NaO(CH_3O)C_6H_3CHO$, обрабатывается H_2SO_4, ванилин получается экстракцией р-рителем. М. Ш.

5443 П. Способ отбелки древесной массы. Орт (Process for bleaching wood. Orth R.). Англ. пат. 685786, 14.01.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 4, 132 (англ.)]

Обработка водн. р-рами NaOH или KOH перед перекисной отбелкой ослабляет мицеллярную структуру материала, благодаря чему становится возможной отбелка массы из пораженной синевой хвойной древесины или из другой пораженной плесенью древесины. М. Ш.

5444 П. Бумага из длинных синтетических волокон и частично водорастворимой натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и метод ее изготовления. Осборн (Paper from long synthetic fibers and partially water soluble sodium carboxymethylcellulose and method. Osborne Fay H.) [C. H. Dexter and Sons, Inc.]. Пат. США 2626214, 20.01.53

Тонкая, мягкая, чрезвычайно пористая, легковесная, с хорошей абсорбирующей способностью и достаточной прочностью бумага, по существу, состоит из синтетич., искусственно сформованного волокна, длина которого берется в пределах от 6 *мм* и выше и обычных текстильных волокон. Волокна равномерно распределены и переплетены, образуя между собой многочисленные промежутки (поры). Волокна в бумажном полотне находятся в своей первоначальной форме, не размолоты и не желатинизированы, но прочно связаны между собой водонерастворимой, химически устойчивой натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы величиной замещения 0,3—0,75, с равномерным распределением ее в бумажном полотне в кол-ве 1%—5% от веса готовой бумаги. М. Б.

5445 П. Процесс для обработки бумажных денег, банкнот и аналогичных ценных бумаг. Хаутен (Procédé pour le traitement de papier — monnaie imprimé, bellets de banque et papiers de valeur analogues. Houten H. van). Франц. пат. 1052009, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 484 (нем.)]

Для защиты ценных бумаг от загрязнения их покрывают лаком на основе синтетич. смолы толщиной до 0,01 *мм*. Такого рода лак готовится (в %), напр., из: 10 винилита VYHH, 10 винилита VMCH, 6 трикрезилфосфата и 74 пропанона. М. Н.

5446 П. Способ приготовления смеси для поверхностного покрытия бумаги. Янг, Стилберт (Verfahren zur Herstellung von papierüberzugschungen. Young Arthur Ernest, Stilbert Elmer King) [Dow Chemical Co.]. Пат. ГФР 898708, 19.12.53 [World's Paper Trade Rev., 1954, 142, № 10, 763 (англ.)]

100 вес. ч. минер. пигмента смешиваются с 8—30 ч. клеящего в-ва, которое состоит из водн. дисперсии клеящего в-ва и смеси 30—50 ч. бутадиена и 70—50 ч. стирола. Смесь полимеров берется в соотношении от 1/3 до 3 ч. на одну часть обычного клеящего вещества. М. Б.

5447 П. Способ получения продуктов модификации кератина. Хенниг (Verfahren zur Herstellung von Keratinumwandlungsprodukten. Hennig Theodor) [Zschimmer und Schwarz vormals Chemnitz]. Пат. ГДР 889594, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6380 (нем.)]

Продукты модификации кератина получают смешением, при длительном нагревании, 100 ч. 20%-ного щел. р-ра кератина с 20 ч. 40%-ного р-ра CH_2O и 4 ч. крезола или 5 ч. смолы и 2 ч. нафтола, добавляемых при перемешивании и одновременном введении 40%-ного р-ра CH_2O. Полученный продукт пригоден для проклейки бумаги. М. Б.

5448 П. Клей для бумаги. Мацуо, Тага (Paper size. Matsuo Ikutaro, Taga Gentaro) [Arakawa Forest Products Chemical Co.]. Япон. пат. 4802, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11060 (англ.)]

Канифоль обрабатывается избыточным к-вом щелочи против необходимого для получения абиетата. Избыток щелочи нейтрализуется ненасыщ. многоосновной кислотой. Л. М.

5449 П. Промасленная бумага. Йоси (Oilpaper. Yoshii Tsune) [Nippon Rosin Co.]. Япон. пат. 4805, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11060 (англ.)]

Мыло, отделеннное при упаривании обработанного щелока после щел. варки целлюлозы, разлагается к-той. Выделившаяся к-та полимеризуется путем нагревания с одновременным пропусканием через нее воздуха. Полученный продукт обрабатывается окисью металла или гидроокисью и наносится на бумагу. Л. М.

5450 П. Аппарат для промывки целлюлозы в сцежах. Квиллер (Apparat til utspyling av cellulosemasse fra massebinger ved cellulosefabrikker. Qviller Olaf). Норв. пат. 81630, 13.04.53

Аппарат для промывки целлюлозы в сцежах состоит из вертикальной трубы с неподвижным мундштуком у дна сцежи и подвижным мундштуком в верхней части трубы. Вентили для впуска воды в нижний мундштук и выпуска воды через верхний мундштук имеют общий привод от одного штурвала, но независимое друг от друга движение. К. Г.

См. также: 3011, 3598, 3971, 5217, 5226, 5329

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

5451. Новые достижения в химии полимеров.— (New developments in polymer chemistry.—), Text. Manufacturer, 1954, 80, № 959, 595—596 (англ.)

Краткий обзор достижений в химии полимеров, данный проф. Марком в лекции для британских научных работников и технологов текстильной пром-сти. В дискуссии затрагивался вопрос об испытаниях по

определению «усталости», отдельных единичных волокон. П. Ч.

5452. Связь между пластическими массами и волокнами. Найк (Relationship between plastics and fibres. Naik K. S. S.), Sci. and Engng, 1954, **7**, № 2, 28—29 (англ.)

Автор указывает на роль синтетич. смол, которые, являясь источником для получения новых волокон, одновременно находят широкое применение для отделки хлопковых, искусств. волокон и шерсти. П. Ч.

5453. Сырье для текстильных материалов. Шервуд (Textiles dérivés du pétrole. Sherwood Peter), Chimie et industrie, 1953, **70**, 886—890 (франц.)

Обзор способов получения из нефти в-в, служащих сырьем для произ-ва синтетич. волокон. С. Б.

5454. Получение волокнообразующих полимеров, обладающих хорошей окрашиваемостью. Реакция взаимодействия сополимера акрилонитрила и винилхлорацетата с аминами. Хэм, Ганн (Preparation of dyeable fiber-forming compositions. Reaction of acrylonitrile-vinyl chloroacetate copolymers with amines. Ham George E., Gann Paul W.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 10, 2320—2323 (англ.)

С целью получения волокон из сополимеров акрилонитрила (I), окрашивающихся красителями для шерстяного волокна (в частности, кислотными красителями), исследовалась возможность введения основной группы в сополимер I. Получен сополимер I с 2—15% винилхлорацетата. Из р-ров сополимера в диметилформамиде получалось прочное волокно. 10—17%-ный р-р сополимера в диметилформамиде обрабатывался стехиометрич. кол-вом амина (желательно третичного, напр. триметиламина) с целью замены Cl на аминогруппу. При взаимодействии с третичными аминами получались четвертичные органич. основания. При применении первичных или вторичных аминов происходила быстрая желатинизация р-ра, благодаря образованию трехмерной структуры по схеме:

$$2(-CH_2-\underset{OCOCH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-)+RNH_2 \rightarrow \begin{matrix} -CH_2-CH- \\ | \\ OCOCH_2-NR-CH_2-OCO \\ | \\ -CH-CH_2- \end{matrix}$$

Из продукта взаимодействия сополимера, содержащего не менее 3% винилхлорацетата с триметиламином, получались после формования в воду и вытягивания в 6 раз волокна, обладающие хорошими механич. свойствами и окрашивающиеся кислотными красителями. Вместо триметиламина может быть использован пиридин, однако скорость образования четвертичных оснований в этом случае уменьшается. При обработке третичными аминами полимера не в р-ре, а в виде готового волокна требуется применение сополимера, содержащего большое кол-во винилхлорацетата (не менее 8%) и обработка волокна должна проводиться в более жестких условиях (т-ра 80°, время — 10 мин.). Для введения аминогруппы в волокно можно обрабатывать его газообразным NH_3 при 100° в течение 15 мин. З. Р.

5455. Модифицированные полиакриловые волокна. Улучшение способности к окрашиванию синтетических волокон. Холл („Tailor-made" polyacrylonitrile fibres. Improving the dyeing properties of synthetics. Hall A. J.), Fibres, 1955, **16**, № 3, 89—92, 101 (англ.)

Обзор патентов. П. Ч.

5456. О качестве целлюлозы для производства вискозного шелка. Иванов В. И., Бум. пром-сть, № 2,5—7

Излагается ряд общих соображений о методах повышения гомогенности древесной целлюлозы, применяемой для произ-ва вискозного волокна. Эта целлюлоза должна содержать миним. кол-во низкомолекулярных фракций и в процессе ее получения необходимо свести до минимума возможность протекания окислительных процессов. З. Р.

5457. Тефлон-волокно из полимера тетрафторэтилена.— (Teflon-tetrafluoroethyleenvezel.—), Textielwezen, 1954, **10**, № 9, 87—89, 91, 93, 95 (флам.)

Приводится описание свойств нового синтетич. волокна, полученного в концерне Дюпон из политетрафторэтилена. Вытянутое волокно тефлон обладает высокой прочностью (на 30—40% ниже, чем волокно найлон, если рассчитывать прочность на 1 *мм*², а не на денье, так как уд. вес волокна тефлон 2, 3, а волокна найлон 1,14). Начальный модуль, примерно, на 70% выше, чем у найлона. Волокно термопластично. При 150° теряет в прочности 80%, но может быть использовано и при 250°, при этой т-ре теряет в прочности 86%. Волокно устойчиво к действию конц. H_2SO_4 и HNO_3 при повышенных т-рах и к р-рам щелочи. З. Р.

5458. Определение фильтрующей способности вискозных растворов. Использование фильтровального материала из синтетических волокон для определения фильтрующей способности. Трейбер, Фекс (Beiträge zur Bestimmung des Filtrationsverhaltens von Viscose. Erfahrungen mit vollsynthetischen Filtermaterialine zur Filterwert-Bestimmung. Treiber E., Fex O. F., Svensk papperstidn, 1955, **58**, № 3, 67—77 (нем.; резюме англ., швед.)

Исследовались условия фильтрации прядильных вискозных р-ров через фильтровальные ткани, изготовленные из различных синтетич. волокон (поливинилхлоридное, полиакрилонитрильное, поливинилиденхлоридное и стеклянное волокно) при давл. 5 *атм.* Для фильтрации применялись вискозные р-ры различной вязкости и зрелости как подвергнутые, так и не подвергнутые обезвоздушиванию. Использование тканей из синтетич. волокон, не набухающих в вискозном р-ре, дает возможность исключить влияние характера фильтровального материала на фильтруемость вискозных р-ров и получить воспроизводимые результаты при исследовании. Наиболее приемлемы для этой цели фильтровальные ткани из поливинилхлоридного волокна. З. Р.

5459. Строение волокна в аспекте его молекулярной структуры. Аллен (Fibre architecture with special reference to molecular constitution. Allen S. J.), Text. Weekly, 1953, **51**, № 1315, 1460, 1462, 1464 (англ.)

Влияние формы молекул на св-ва волокна. Описаны попытки создания шерстеподобного волокна. А. В.

5460. Изменение энтропии при растяжении целлюлозных волокон в воде. Брайант, Уэйкем (Entropy changes accompanying the stretching of cellulose fibers in water. Bryant George M., Wakeham Helmut), Text. Res. J., 1955, **25**, № 3, 224—235 (англ.)

Определена величина усилия, необходимого для растяжения на определенный процент целлюлозных волокон, погруженных в воду. Приведены кривые, характеризующие изменение величины растягивающего усилия в зависимости от т-ры (температурный коэфф. усилия). Использовано термодинамич. ур-ние эластичности для установления зависимости температурного коэфф. усилия от энтропии процесса растяжения целлюлозных волокон в воде. Установлено, что при 45° эластич. свойства вискозного волокна при растяжении в воде изменяются: ниже этой т-ры вискозное волокно является застеклованным, выше — имеет каучукоподобные свойства. Набухание вискозного волокна в щелочи

усиливает каучукоподобные свойства и снижает т-ру перехода. Хлопок при растяжении в воде в интервале от 5 до 80° является застеклованным. Мерсеризация не оказывает заметного влияния на характер его поведения. Сравнение опытных образцов высокоориентированного ацетатного волокна до и после омыления показало, что наличие ацетатных групп в макромолекуле уменьшает межмолекулярное взаимодействие и вследствие этого снижает т-ру перехода в каучукоподобное состояние. Характер эластических свойств обычного ацетатного волокна зависит от величины растяжения, что указывает на сложные структурные изменения волокна в процессе его растяжения. А. Р.

5461 П. Получение окрашенных продуктов полимеризации. Ньюби (Production of coloured polymerization products. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 706104, 24.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 6, 259 (англ).)]

Полимеризация виниловых соединений в водн. суспензии порошкообразного твердого в-ва, не растворимого в виниловых соединениях и в воде, проводится при простом перемешивании в присутствии катализатора, без эмульгатора. Для получения окрашенных продуктов при полимеризации добавляется паста, образованная растиранием пигмента с жирными эфирами алифатич. карбоновых к-т. Подготовленный таким путем пигмент не осаждается при полимеризации. П. Ч.

5462 П. Получение α-хлоракриламида и полимеров из него (Alpha-chloro-acrylamide et produits de polymérisation qui en dérivent) [Cassella Farbwerke]. Франц. пат. 1041375, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7996 (нем.)]

Вносят 230 ч. α-хлоракрилонитрила при 0° в течение 2 час. в 520 ч. 85%-ной H_2SO_4, содержащей 1 ч. гидрохинона. Смесь перемешивают 20 час. при 25°, затем 12 час. при 40° и 2 часа при 60°, полученный продукт осаждают льдом, нейтрализуют и выделяют α-хлоракриламид с т. пл. 93°. Для получения полимера вносят 50 ч. α-хлоракриламида в 250 ч. воды, добавляют 1 ч. 25%-ного аммиака и при 80° в течение 0,5 часа прибавляют по каплям 10 ч. 3%-ной H_2O_2. Полимеризация продолжается 12 час. Полимер растворим в горячем диметилформамиде и в бутиролактоне и из него могут быть сформованы нити и пленки. При охлаждении р-р желатинирует. В конц. H_2SO_4, пиридине, анилине, уксусном ангидриде полимер нерастворим. А. П.

5463 П. Способ получения способных окрашиваться полимеров акрилонитрила (Procédé de préparation de produits de polymérisation du nitrile arcylique aptes à la teinture et produits obtenus selon le procédé) [Bobingen A.-G. fur Textil-Faser., Kunstseidefabrik Bobingen U. S. Administration]. Франц. пат. 1065148, 29.10.54 [Chemie et industrie, 1954, **72**, № 3, 488 (франц.)

Полимеризуют в слабощелочной среде акрилонитрил со сложными эфирами акриловой к-ты и (или) амидами акриловой к-ты, содержащими в эфирной или амидной группе третичный аминный атом азота. Полимеризацию ведут в присутствии других полимеризующихся производных винила, используемых преимущественно в качестве эмульгатора. П. Ч.

5464 П. Сополимеры акрилонитрила (Acrylonitrile copolymers) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 695449, 12.08.53

Сополимер содержит акрилонитрил (85—93 ч.) и аллиловый и (или) металлиловый спирт (15—7 ч.). Из сополимера получаются ориентированные волокна, используемые для изготовления изделий с высокой свето- и погодоустойчивостью. З. Р.

5465 П. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила и изопропенилпиридина. Глусенкемп, Хем (Fiber-forming copolymers of acrylonitrile and isopropenylpyridines. Gluesenkamp Earl W., Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2674592, 6.04.54

Получаются сополимеры, содержащие (в вес.%): 85—99 акрилонитрила и 1—15 соединения, содержащего группу α-, β- и γ-изопропенилпиридина и изопропенилпиридин, имеющие одну метильную группу в гетероциклич кольце. А. Р.

5466 П. Получение синтетических волокон. Трементоцци, Хэм (Synthetic fiber preparation. Trementozzi Quirino A., Ham George E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2687393, 24.08.54

Для получения синтетич. волокон предлагается р-р в N,N-диметилпропионамиде тройного сополимера, состоящего из 80—92% акрилонитрила, не менее 2% соединения, содержащего N-гетероциклич. кольцо и полимеризующийся олефиновый радикал в боковой цепи, и 18% моноолефиновых мономеров, которые полимеризуются с акрилонитрилом. П. Ч.

5467 П. Растворы полиакрилонитрила (Acrylonitrile polymer solutions) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 712999, 4.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 518 (англ.)]

Приведены составы смесей р-рителей полиакрилонитрила, которые имеют бо́льшую растворяющую способность, чем каждый из компонентов. Хорошую растворяющую способность имеют смеси нитрометана с лактонами алифатич. оксикислот, алкиленциклокарбонатами, циклич. ангидридами насыщ. алифатич. дикарбоновых к-т, β-нитро- и β-цианэтанолами, нитро- и цианзамещёнными высших гомологов этанола (содержащие полярный атом или группу, в которой у каждого углерода находится более двух нитро- или цианозамещенных спиртов), ненасыщ. алифатич. к-тами с константой диссоциации $K = 2 \cdot 10^{-3}$ при 25° или безводн. смесь нитрометана (50 вес.%) и циклич. ангидрида ненасыщ. алифатич. дикарбоновой кислоты. П. Ч.

5468 П. Растворы полимеров и сополимеров акрилонитрила (Solutions of polyacrylonitrile and acrylonitrile copolymers) [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 712990, 4.08.54 [J. Soc. Dyers und Colourists, 1954, **70**, № 11, 518 (англ.)]

Патентуются следующие р-рители полиакрилонитрила: безводн. HCOOH, водн. р-ры HCOOH с конц-ией $\nless$ 70%, смеси этих р-ров с другими р-рителями полиакрилонитрила и водн. смеси HCOOH и $(HCOO)_2$. П. Ч.

5469 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов путем поликонденсации. Шлак (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polykondensationsprodukten. Schlack Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 897625, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3841 (нем.)]

Патентуется способ получения высокомолекулярных продуктов путем поликонденсации, по которому высокомолекулярные эфиры, содержащие амидные группы, высаживают с диизоцианатами в присутствии или отсутствии р-рителей или при нагревании до т-ры выше т-ры плавления этих в-в. Напр., нагреваются аминонановая, адипиновая к-ты, и декаметиленгликоль в атмосфере N_2 до 225° и затем полимеризуются с октаметилендиизоцианатом при 200°. Таким путем получают нити, фольгу. Г. С.

5470 П. N-виниламиды диалкиламинокислот. Кэрнс, Сауэр (Vinyl dialkylaminohydrocarbonamides. Cairns Theodore Le Sueur, Sauer John C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2628224, 10.02.53

Патентуется полимер из N-виниламида аминокислоты, у которой водороды аминогруппы замещены

алкилами с 1—18 атомами С. Третьей валентностью азот связан с углеводородным остатком класса алкиленов, ариленов, циклогексиленов. Этот остаток состоит из 2—12 атомов С и связан непосредственно с карбонамидной или сульфамидной группой, содержащей винил при азоте. Т. Ш.

5471 П. **Способ получения полиамидов** (Procédé pour la production de polyamides) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 1046281, 4.12.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 47, 165 (франц.)]

Патентуется способ получения полиамидов из продукта конденсации эквимолекулярных кол-в 1,4-диаминоциклогексанов и дикарбоновых к-т или смеси других диаминов и дикарбоновых к-т с аминокарбоновыми к-тами. Вместо 1,4-диаминоциклогексана можно применить аналогичные продукты или галоген-, алкил-, гидроксилпроизводные. Из дикарбоновых к-т рекомендуются адипиновая, пимелиновая, азелаиновая, субериновая к-ты; из диаминов — гекса-, гепта-, окта- и другие метилендиамины, 4,4'-диаминодициклогексилметан и др.; из аминокислот применяют ε-аминокапроновую, ω-аминогептановую и ω-аминоундекановую к-ты. Конденсация проводится при 200—300° без доступа O_2 в присутствии стабилизатора под давлением. П. Ч.

5472 П. **Способ получения продуктов поликонденсации в виде линейных полиамидов. Хопф, Уфер** (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten von der Art der linearen Polyamide. Hopff Heinrich, Ufer Hanns) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 902089, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4048 (нем.)]

Патентуется способ получения продуктов в виде линейных полиамидов конденсацией аминокарбоновых к-т или их лактамов или сополиконденсацией их с другими соединениями, образующими полиамиды, с добавлением карбоновых к-т или аминосоединений, который заключается в том, что конденсацию производят с добавкой соединений, которые содержат, наряду с одной карбоксильной и аминогруппой, самое малое 2 ОН-группы или одну эфирную группу. По такому типу конденсируется адипгексаметилендиамин с ε-капролактамом и диэтаноламином. Получают нити, фольгу, ленты. Г. С.

5473 П. **Получение полиамидов, содержащих *п*-аминобензойную кислоту. Уитли, Фишер** (Production of polyamides containing a para-aminobenzoic acid component. Wheatley Edward William, Fisher James Wotherspoon). Пат. США 2688011, 31.08.54

Полиамид получается из *п*-аминобензойной к-ты или ее производных, способных образовать амиды, с полиметилендиаминами и полиметилендикарбоновыми к-тами. Полиметиленовые компоненты должны иметь четное число CH_2-групп и в сумме содержать не более 14 атомов С. Кол-ва взятых полиметилендиамина и дикарбоновых к-т должны быть строго эквимолекулярны, а кол-во взятой аминобензойной к-ты должно составлять 5—25 мол. % от общего кол-ва исходных мономеров. А. П.

5474 П. **Способ получения высокомолекулярных поликонденсационных продуктов. Шик, Бёймлер, Эбель** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kondensationsprodukte. Schickh Otto von, Bäumler Rudolf, Ebel Friedrich). Пат. ГФР 896412, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4296 (нем.)]

Поликонденсационные высокомолекулярные продукты получают при нагревании диамида или имида угольной к-ты или алкилзамещенных этих к-т, содержащих самое наименьшее один атом Н в амидных группах, с диаминами, аминогруппы которых разделены цепочкой, состоящей больше чем из 3 атомов С, до образования продуктов, способных выпрядаться. Напр. нагревается 1,6-гексаметилендиамин с мочевиной, гидразодикарбонамидом, этилендимочевиной или гуанидином. Вместо, гекса-может быть применен также тетра- или пентаметилендиамин. По такому способу получают нити, фольгу, формованные изделия. Г. С.

5475 П. **Способ регенерации лактамов из разбавленных водных растворов. Шлак** (Verfahren zur Wiedergewinnung von Lactamen aus verdünnten wäßrigen Lösungen. Schlak Paul) [Bodingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ГФР 913172, 10.06.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11088 (нем.)]

Водный р-р лактама обрабатывают плохо растворимыми или нерастворимыми в воде одно- или многоатомными фенолами (4,4'-диоксидифенилсульфон, фенол) или их р-рами в органич. р-рителях (сложные эфиры или галоидные производные углеводородов), затем лактам (напр., ε-капролактам), отделяют дистилляцией. П. Ч.

5476 П. **Растворение и очистка полиэфиров. Клейне, Зиггель** (Process for dissolving and purifying poly-esters. Kleine Johannes, Siggel Erhard). Канад. пат. 503749, 22.06.54

Патентуется способ растворения и очистки полиэтилентерефталатов, отличающийся тем, что применяемые р-рители являются органич. соединениями, содержащими два цикла, соединенных или непосредственно, или через —О—, —СО—, —$(CH_2)_n$— мостики (*n* — целое число от 1 до 4), и (или) частично или полностью гидрированные. Могут применяться и смеси этих р-рителей. Органич. соединения с двумя циклич. кольцами, которые содержат в кольце такие замещающие группы, как CH_3—, CH_3O—, C_2H_5—, C_2H_5O—, C_3H_7— и C_3H_7O—, также могут служить р-рителями. Полиэфиры растворяются в одном из указанных р-рителей при 160—240° и при охлаждении р-ра полимеры осаждаются. П. Ч.

5477 П. **Способ получения из смешанных полиэфиров шелка, способного вытягиваться на холоду. Снайдер** (Verfahren zur Herstellung kalt streckbarer Polyestermischungen. Snyder Mark Dagenkolb) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 874956, 27.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3841 (нем.)]

Шелк из полиэфиров, способный вытягиваться на холоду, получают путем прядения высокополимерных линейных смешанных полиэфиров из эфира полиметиленгликоля ациклической дикарбоновой к-ты и одной или нескольких ароматич. дикарбоновых к-т. В качестве к-т пригодны, напр., пробковая, азелаиновая, себациновая, оксидивалериановая или терефталиевая, этилен- ди-*п*-оксибензойная или 2,6-нафталиновая к-ты. Полученные полимеры смешиваются в расплавленном виде. Г. С.

5478 П. **Получение ацетилцеллюлозы. Ватакабе, Охара** (Acetylcellulose. Watakabe Zenichi, Ohara Seisaku) [Dai Nippon Celluloid Co.]. Япон. пат. 3142, 3.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, № 14, 8541 (англ.)]

Ацетилирующая смесь $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH (1 : 2) встряхивается при —22° в течение 12 мин. и затем 850 *кг* этой смеси смешивается с 18 *кг* H_2SO_4 и 120 *кг* хлопкового пуха, предварительно обработанного смесью CH_3COOH и H_2SO_4. Р-ция ацетилирования начинается при (—22°). После 1 часа обработки т-ра реакционной смеси повышается до 35°, а после 1,5 часа составляет 30°. По истечении 2,5 час. не оставалось непрореагировавшей целлюлозы. А. С.

5479 П. **Получение ацетилцеллюлозы. Нодзу.** (Acetylcellulose. Nozu Ryusaburo). Япон. пат.

3495, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7900 (англ.)]

Обезжиренный хлопок (50 *г*) кипятят 15 час. с 1% NaOH, отжимают, промывают водой и сушат. Затем препарат обрабатывают р-ром, содержащим 350 *мл* CH_3COOH, 350 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* BF_3, и оставляют стоять на 100 час. при 25°. После промывки и сушки получают ацетилцеллюлозу, содержащую 15—16% ацетильных групп. Е. К.

5480 П. **Производство эфиров органической кислоты и целлюлозы** (Production of organic acid esters of cellulose) [Celanes Corp. of America]. Англ. пат. 706522, 31.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 17, 10343 (англ.)]

Ранее описанный в англ. пат. 665725 процесс улучшен следующим образом: целлюлоза, содержащая 5% воды, предварительно обрабатывается в 2 стадии низшей жирной к-той в присутствии 4—9% воды (включая воду, присутствующую в целлюлозе) в течение 2 мин. и затем низшей жирной к-той, содержащей 3—15% катализатора, применяемого для этерификации в течение не более 15 мин. Обработанная таким способом целлюлоза затем этерифицируется. А. С.

5481 П. **Способ и устройство непрерывного формования органических высокополимеров из расплава. Цоллер, Фридерих, Траутман** (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Verformen, insbesondere Verspinnen organischer Hochpolymerer aus dem Schmelzfluβ. Zoller Robert, Friederich Alfred, Trautmann Günther) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ГФР 887691, 27.08.53 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 2, 197 (нем.)]

Расплавленную массу по окончании полимеризации или поликонденсации или после быстрого повторного расплавления твердого полимера вносят в сборник, который способен вместить кол-во расплавленной массы, предназначенной для прядения, на большое число часов, и охлаждают до т-ры, немного выше т-ры плавления. Непосредственно перед прядением в прядильном устройстве масса нагревается до требуемой т-ры прядения. Г. С.

5482 П. **Прядение полиакрилонитрила. Мартин** (Spinning acrylonitrile. Martin Emmett V.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2697023, 14.12.54

Патентуется способ прядения полимеров, преимущественно из акрилонитрила, основанный на получении вязкой массы из полиакрилонитрила, которую продавливают через фигурные отверстия в водн. осадительную ванну, не содержащую диссоциирующих солей; после выхода из ванны фигурные нити тотчас сушатся при т-ре $>70°$. П. Ч.

5483 П. **Волокна из акрилонитрила** (Acrylonitrile fibers) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 152590, 13.08.53

Усовершенствование произ-ва полиакрилонитрильных волокон, согласно австрал. пат. 147858, заключающееся в обработке волокна во время или после вытяжки жидкой смесью, содержащей антистатич. агент, и постепенном высушивании вытянутого волокна при продвижении его по спиральному пути. Р. М.

5484 П. **Получение волокон из полимеров или сополимеров акрилонитрила** (Verfahren zur Herstellung von Gebilden aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils) [Phrix-Werke A.-G.]. Австр. пат. 177874, 10.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7781 (нем.)]

Формование волокон из р-ров полимеров производится по сухому способу с фильерной вытяжкой $>300\%$. Полученное волокно подвергается дополнительной горячей обработке. Формование производится из 25%-ных р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде через фильеры с диаметром отверстия 0,2 *мм* по сухому методу в обогреваемую шахту. Скорость прядения 350 *м/мин*. Полученное волокно вытягивается при 100° в 4 раза и разрезается на штапельки. Штапельное волокно обрабатывается горячей водой. З. Р.

5485 П. **Способ и приспособление для формования волокон из полимеров или сополимеров акрилонитрила по сухому способу** (Procédé et dispositif pour le filage du polyacrylonitrile de copolymères ou polymérisate mixtes) [Phrix-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1046392, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11089 (нем.)]

Для уменьшения деструкции и окрашивания полиакрилонитрила при формовании по сухому способу вокруг фильеры сделан канал, который предотвращает соприкосновение горячего воздуха или другого газа со свежесформованным волокном. Горячий воздух противотоком омывает волокно лишь на некотором расстоянии от фильеры. П. Ч.

5486 П. **Способ получения растворов полиакрилонитрила или его сополимеров с хорошей прядомостью** (Procédé de préparation d'une solution facilement filable à base de polyacrylonitrile et de ses copolymeres et polymérisats mixtes) [Phrix-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1046391, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11089—11090 (нем.)]

Для получения хороших прядильных р-ров (слабоокрашенных, однородных, хорошо фильтрующихся и обладающих хорошей прядомостью) из полиакрилонитрила или его сополимеров рекомендуется периодически на короткое время повышать и понижать т-ру в процессе получения прядильного р-ра. Целесообразно непосредственно перед прядением нагреть р-р до 70—80°, а затем (в прядильной головке) — до т-ры прядения 100°, особенно рекомендуется циркуляция р-ра насосом. Прядильный р-р, не содержащий пузырьков воздуха, получают так же, если р-р до поступления в фильеру быстро нагреть в тонком слое до 100°. П. Ч.

5487 П. **Производство синтетических волокон из полимеров и сополимеров акрилонитрила** (Production of synthetic fibres from polymers and copolymers of acrylonitrile) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 152104, 16.07.53

Усовершенствование метода получения полиакрилонитрильных волокон, согласно австрал. пат. 147858, заключающееся в том, что волокно вытягивается, двигаясь по касательной между двумя цилиндрич. поверхностями, вращающимися с неодинаковой скоростью, после чего вытянутое волокно высушивается. Р. М.

5488 П. **Получение нитей, пленок, способных окрашиваться кислотными красителями** (Procédé de fabrication d'un produit formé, tel que film ou fil, susceptible de se teindre par des colorants acides, et produit obtenu par ce procédé) [E.I du Pont de Nemours]. Швейц. пат. 286066, 2.02.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2087 (нем.)]

Пленки и нити, способные окрашиваться кислотными красителями, получают из сополимеров акрилнитрила и 2—10% фенилпиридина или его алкилпроизводных. При получении указанных сополимеров в качестве катализаторов применяются: α-карбамилазоизобутиронитрил, *αα'-азо-бис*-(α-γ-диметилвалеронитрил), *αα'-азо-бис*-(α-фенилпропионитрил) или *αα'-азо-бис*-(α-циклопропилпропионитрил). Г. С.

5489 П. **Прядение волокон из поливинилового спирта по мокрому способу** (Wet spinning of polyvinyl alcohol fibres) [Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha]. Англ. пат. 716951, 20.10.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, 31, № 368, 86 (англ.)]

Для повышения стабильности высоковязких водн. р-ров поливинилового спирта рекомендуется добавлять желатину, клей или другие гидрофильные в-ва

(напр., турецкое красное масло и мыло). Такие р-ры могут применяться при 25°. П. Ч.

5490 П. Прядение волокон из поливинилового спирта по мокрому способу. Тояма (Wet spinning of polyvinyl alcohol-type synthetic fibers. Toyama Hidenari et al.) [Mitsubishi Rayon Co.] Япон. пат. 6220, 2.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12418 (англ.)]

Прядут 15%-ный водн. р-р поливинилового спирта при 45° в ванну, содержащую 380 *г/л* Na_2SO_4 и 80 *г/л* $ZnSO_4$, затем нагревают 1 мин. при 60° в ванне, содержащей 380 *г/л* Na_2SO_4, промывают водой, вытягивают на 250% и нагревают 45 сек. при 100° и 45 сек. при 210°. Прочность волокна в сухом состоянии 4 *г/денье*, удлинение 24%. П. Ч.

5491 П. Формование волокна из сополимера, содержащего основное количество винилиденхлорида. Арита (Spinning of a copolymer composed mainly of polyvinylidene chloride or vinylidene chloride. Arita Hideo) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 622, 16.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1699 (англ.)]

Сополимер винилиденхлорида и винилхлорида (88 : 12) нагревается при 180° и из него формуется волокно пропусканием размягченной массы через сопло диам. 0,8 *мм* в воду с т-рой 10°. Затем волокно вытягивается в 3,7 раз при 75—85°. Получается волокно с общим титром 880 денье и с прочностью 2,15 *г/денье*. З. Р.

5492 П. Метод получения вискозного волокна. Дриш, Хербак (Process for the production of rayon products. Drisch Nicolas, Herrbach Paul). Пат. США 2705184, 29.03.55

Метод получения вискозного волокна, преимущественно штапельного волокна, путем применения исходной целлюлозы со степенью полимеризации выше 700 без процесса предсозревания. Вискозный р-р имеет вязкость свыше 300 *пуаз*. На формование поступает вискозный р-р без предварительного созревания. γ ксантогената целлюлозы в прядильном р-ре, поступающем на формование, >70. Состав прядильной ванны: 25 *г/л* H_2SO_4 и свыше 50 *г/л* Na_2SO_4. З. Р.

5493 П. Способ получения искусственного волокна. Кулджан (Verfahren zur Herstellung einer synthetischen Faser. Kuljian Harry Asdour). Швейц. пат. 288365, 16.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2086 (нем.)]

Для предотвращения отложения серы на вискозном волокне, полученном по мокрому способу, удаляют кислород воздуха из осадительной ванны пропусканием CO_2 или N_2. Г. С.

5494 П. Сушка движущегося жгута искусственных волокон (Trocknen eines laufenden Taues oder Strauges aus künstlichen Fäden) [Courtaulds Ltd]. Пат. ГФР 862644, 12.01.53 [Textil-Praxis, 1953, 8, № 4, 342 (нем.)]

Жгут заправляется на движущийся транспортер. При этом он проходит через сушильную камеру и затем наматывается. Изобретение заключается в том, что высушенный жгут разматывается с внутренней стороны паковки в вертикальном направлении на две непрерывные ленты. С. Б.

5495 П. Метод выделения меди из отработанных вод в производстве медно-аммиачного волокна с помощью ионообменных смол. Шюрман, Герстнер (Verfahren zur Rückgewinnung des Kupfers aus Kupferammoniak- oder Kupferammonsalzkomplexlösungen, vornehmlich den Abwässern der Kupferoxydammoniakzellulose-Industrie, mit Harzaustauschern. Schürmann Max-Otto, Gerstner Franz). Пат. ГФР 902773, 28.01.54 [Textill-Praxis, 1954, 9, № 6, 581 (нем.)]

Отработанная прядильная вода, содержащая Cu частично или полностью в виде одновалентного соединения, пропускается через ионообменник. А. С.

5496 П. Способ получения искусственных, хорошо окрашиваемых волокон из сложных эфиров целлюлозы. Хеккерт (Verfahren zur Herstellung von künstlichen, gut anfärbbaren Gebilden aus Celluloseestern. Heckert Winfield Walter) [Deutsche Rhodiaceta A.-G.]. Пат. ГФР 899996, 5.11.53 [Das Papier, 1954, 8, № 11/12, 162—163 (нем.)]

Для получения хорошо окрашиваемых волокон, нитей и других изделий из сложных эфиров целлюлозы, в особенности из ацетатов целлюлозы, в состав эфиров вводятся полимерные аминосоединения или их производные, которые состоят из природных полимерных аминоуглеводов, или из полимеров производных аминоакриловой кислоты. Г. С.

5497 П. Ацетилирование целлюлозных волокон в газовой фазе с применением в качестве катализатора водорастворимых солей. Мацунами, Судзуэ (Vapor-phase acetylation of cellulose fibers with the use of water-soluble salts as catalyst. Matsunami Naohiko, Suzue Kiyoyuki) [Oriental Rayon Co.]. Япон. пат. 1912, 6.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4835 (англ.)]

Целлюлозные волокна обрабатывают водн. р-ром CH_3COONa или $ZnCl_2$ и затем ацетилируют парами $(CH_3CO)_2O$ З. Р.

5498 П. Водо- и термоустойчивый продукт из поливиниловых соединений. Имото, Осима (Water- and heat-resistant molded producht from polyvinyl-type compounds. Imoto Eiji, Ohshima Keiji) [Kanegabuchi Textile Co.]. Япон. пат. 3692, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7912 (англ.)]

Ацеталированные CH_2O волокна из поливинилового спирта погружаются при 30° в р-р, содержащий 20 ч. H_2SO_4, 10 ч. акролеина и 100 ч. воды, затем промываются и подвергаются тепловой обработке. П. Ч.

5499 П. Отбелка и ацеталирование поливиниловых волокон. Омори (Bleaching and acetalization of polyvinyl-type fibers. Ohmori Takashi) [Mitsubishi Rayon Co.]. Япон. пат. 762, 16.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14235 (англ.)]

Волокна, полученные после прядения и тепловой обработки, сначала погружаются в нейтр. или щел. р-р NaClO, затем без промывки водой в ацеталирующую ванну для одновременного ацеталирования и отбелки. П. Ч.

5500 П. Метод улучшения прядильной способности волокон из регенерированной целлюлозы. Хуссонг (Verfahren zur Verbesserung der Verspinnbarkeit von Fäden oder Fasern aus regenerierter Zellulose. Hussong Maximilian) [Zschimmer and Schwarz, vormals Chemnitz]. Пат. ГФР 900127, 21.12.53 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 5, 481 (нем.)]

Улучшение прядильной способности достигается обработкой волокон водн. р-рами катионоактивных высокомолекулярных соединений, содержащих эмульсию высокомолекулярных, насыщ., ненасыщ. или хлорированных углеводородов. З. Р.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

5501. Возможные ресурсы масла рисовых заводов Индии. Рао (Possibilities of oil resources from rice mills in India. Rao Y. K. Raghunath), Oils and Oilseeds J., 1955, 7, № 9, 14—15, 19 (англ.)

Рассмотрены пути организации экстракционных з-дов по получению масла из рисовых отрубей и использование масла и других продуктов, полученных из отрубей. Предложен простой способ, обеспечивающий сохранность качества отрубей в процессе их хранения. В. Б.

5502. **Из опыта работы дистилляционной установки.** **Папанов В. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 4, 23—25

Дана схема и описан режим работы дистилляционной установки, состоящей из трех непрерывно действующих колонн и предназначенной для выделения жирного масла из бензинового экстракта. Н. З.

5503. **Химическое исследование масла семян *Cucurbita pepo*. Нараянамуртхи, Ийер, Гангадхарам, Сирси** (Chemical examination of the oil from the seeds of *Cucurbita pepo*. Narayanamurthy N. L., Iyer B. H., Gangadharam P. R. J., Sirsi M.), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 7, 148—151 (англ.)

Изучалось масло (М) семян бангалорской разновидности *Cucurbita pepo*. Экстракцией измельченных семян четыреххлористым углеродом получают М светложелтого цвета, с приятным запахом, выход 33% от веса семян, d^{25} 0,9417, n_D^{25} 1,4720, α_D +1,47°, КЧ 6,79, число омыления 178,4, ацетильное число 10,6, и. ч. (Вийс) 119, число Рейхерта — Мейссля 5,3, число Поленске 2,1, число Геннера 89,8, неомыляемых 1,29%. Найдено, что М содержит 9,51% пальмитиновой, 7,93% стеариновой, 38,99% олеиновой и 43,49% линолевой к-т. Состав глицеридов: тринасыщ. 4,1%; динасыщ. мононенасыщ. 12,81% мононасыщ. диненасыщ. 14,4% и триненасыщ 68,69%. Неомыляемые идентифицированы как ситостерин (ацетат, т. пл. 137—138°, из сп.). Н. Л.

5504. **Химическое исследование масла и муки семян *Mesua ferrea*. Митра** Chemical examination of nageswar (*Mesua ferrea*) nut oil and meal. Mitra Chittaranjan). Indian Soap J., 1954, **20**, № 4, 100—102 (англ.)

Исследовались масло (М) и мука семян *Mesua ferrea* и способы рафинации М. Полученное экстракцией низкокипящим бензином с выходом 70% от веса ядра М имеет сильный неприятный запах, горький вкус, d^{31} 0,9202, $n_D^{32,5}$ 1,4721, кислотное число (КЧ) 8,8, число омыления (ЧО) 203,2; и. ч. (Вийс) 81,1; цвет (Ловибонд, 1 *см*) 28 желтых + 5,6 красных. М освобождают от неглицеридных примесей экстракцией спиртом, после чего производят рафинацию р-ром щелочи. Затем М отбеливают и дезодорируют. Получают почти бесцветное (0,8 желтых + 0,2 красных) не горькое М, со слабым запахом, d^{31} 0,9064, n_D^{31} 1,4651, КЧ 0,5, ЧО 197,7, и. ч. 76,6. Шрот обрабатывают горячим спиртом и получают муку в виде легкого белого порошка с приятным вкусом и запахом. Мука содержит 7,1% влаги; 34,3% протеинов и 7,05% золы, в которой обнаружено 39,3 вес. % P_2O_5, 0,64% Fe^{3+}, Na, K и Ca. Из спирт. р-ра выделено 2,3% сахарозы (т. пл. 184—185°, α_D^{23} +74,2, в воде); идентифицирована при помощи хроматографии на бумаге. Н. Л.

5505. **Химическое исследование масла семян *Albizzia lebbek* Benth. Фарук, Варшни** (Étude chimique de l'huile de la graine de *Albizzia lebbek* Benth Farooq M. O., Varshney Ishwar Prasad), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 739—741 (франц.)

Исследовано масло, полученное экстракцией петр. эфиром сухих семян *Albizzia lebbek* Benth. n_D^{32} 1,47033, d^{25} 0,9254, содержание жиров в семенах 3,5%, число омыления 193,4, и. ч. 92,6, неомыляемых 9,5%; содержание жирных к-т 78,5%. На основании данных перегонки метиловых эфиров жирных к-т установлено, что они содержат (в %) эфиры: пальмитиновой к-ты 7,26; стеариновой к-ты 9,63; арахиновой к-ты 10,89; олеиновой к-ты 39,28 и линолевой к-ты 32,94. Олеиновая к-та идентифицирована окислением до 9,10-диоксистеариновой к-ты, т. пл. 131°; линолевая — окислением до 9,10,12,13-тетраоксистеариновой к-ты, т. пл. 172—174° и образованием тетрабромида, т. пл. 113°. Остальные к-ты идентифицированы по т-ре плавления смешанных проб. Е. С.

5506. **Химическое исследование масла семян *Albizzia odoratissima*, Benth. Фарук, Сиддики** (Étude chimique des lipides de la graine *d'Albizzia odoratissima*, Benth. Farooq M. O., Siddiqui Saleem), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 741—743 (франц.)

Исследовано масло, полученное экстракцией петр. эфиром сухих семян *Albizzia odoratissima*, Benth. Содержание жиров в семенах 3,4%, n_D^{32} 1,4730, d^{32} 0,9116, число омыления 174,9, и. ч. 114,5, неомыляемых 5,7%, содержание жирных к-т 87,5%. На основании данных перегонки метиловых эфиров жирных к-т установлено, что они содержат (в %) эфира пальмитиновой к-ты 14,33; стеариновой к-ты 6,88; арахиновой к-ты 0,81; олеиновой к-ты 26,56 и линолевой к-ты 51,42. Твердые жирные к-ты идентифицированы по т-ре плавления смешанных проб, а жидкие — окислением до соответствующих оксистеариновых к-т и определением т-ры плавления последних. Е. С.

5507. **Спектроскопическое исследование масла, выделенного из семян граната. Алерс, Мак-Таггарт** (The spectroscopic examination of pomegranateseed oil. Ahlers N. H. E., McTaggart N. G.), J. Sci. Food and Agric., 1954, **5**, № 2, 75—79 (англ.)

На основании УФ- и ИК-спектров поглощения указано на возможную пространственную конфигурацию (*цис-транс*-изомерию) молекул пуниковой к-ты (существенной составной части масла, выделенного из семян граната), для которой ранее была установлена октадека-9,11,13-триеновая структура. В ИК-спектрах, кроме частот, характеризующих метильные и метиленовые группы-3,5 μ, эфирные группы-5,7 μ, алифатич. цепочки ~ 14,0 μ, присутствуют три частоты, относящиеся к деформационным колебаниям групп CH у групп C=C, а именно (в скобках уд. коэфф. экстинкции): 10,67 (0,366); 10,36 (0,159) и 10,11 (0,611) μ. При сопоставлении со спектрами α- и β-элеостеариновых к-т, находящихся в *цис-транс-транс* и *транс-транс-транс*-формах, соответственно, можно обнаружить общее подобие частот в последней области в исследуемом в-ве, но с интенсивностью полосы 10,11 μ, втрое меньшей, чем в *транс-транс-транс*-β-элеостеариновой к-те. Это обстоятельство указывает на присутствие только одной *транс-* и двух *цис*-форм в исследуемой к-те. Интенсивная полоса 10,67 μ характеризует только одну *цис-транс*-диеновую пару, что соответствует, напр., спектру сопряженного *цис-транс*-линолеата-10,53 и 10,17 μ. Эти факты позволяют предполагать наиболее вероятным строение молекул исследуемой к-ты, как *цис-цис-транс*. Эти выводы находятся в согласии с данными УФ-спектров, в которых обнаруживается совокупность полос поглощения 265; 274,5; 285,5 *m*μ, похожих на соответствующие полосы в тунговом масле, элеостеариновая к-та которого, как известно, имеет *цис-транс-транс*-триеновую структуру. Большее смещение максимумов полос масла граната в сторону длинных волн может свидетельствовать об увеличении числа *цис*-форм, т. е. подтверждает выводы, сделанные по ИК-спектрам поглощения. Ю. Е.

5508. **Применение метода галоидирования для определения общей ненасыщенности тунговых масел и элеостеариновых кислот. Планк, Пак, Голдблатт** (A halogenation method for the determination of the total unsaturation of tung oils and of eleostearic acids. Planck Ralph W., Pack Frank C., Goldblatt Leo A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1953, **30**, № 10, 417—419 (англ.)

Вариант метода Розенмунда — Канхенна определения полной ненасыщенности тунговых масел и элеостеариновых к-т (Benham G. H., Klee Leo, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1950, **27**, 127, 130) видоизменен путем: 1) добавления катализатора $(CH_3COO)_2Hg$ к исследуемому маслу до введения реактива (пиридин + H_2SO_4 + + Br_2 + CH_3COOH, 2) определения и. ч. при частичной или полной защите от света на отдельных этапах анализа. Определяемые новым видоизмененным методом и. ч. для различных тунговых масел совпадают со значениями, полученными методом колич. каталитич. гидрирования. Для α- и β-элеостеариновых к-т полученные значения и. ч. близки к теоретическим. М. Л.

5509. **Исследование изомеризации линолевой кислоты в масле из виноградных косточек и соевом масле. Ригамонти, Гроза** (Prove de isomerizzazione dei doppi legami dell' acido linoleico negli oli di vinaccioli e di soia. Rigamonti R., Grosa F.), Olearia, 1953, **7**, № 7—8, 183—187 (итал.; резюме франц.)

Исследовались 2 метода изомеризации: длительное нагревание с Ni-катализатором или короткое нагревание с J или иодированными соединениями. При первом методе на результаты сильно влияет наличие в масле примесей (липидов и пр.), отравляющих катализатор; однако, пользуясь некоторыми типами активного угля в качестве носителя, можно получить высокое (до 18%) содержание к-т с сопряженными двойными связями. Можно также предварительно удалить примеси из масла, нагревая его до 100° с Ni-катализатором и отфильтровав адсорбированные на последнем примеси. При втором методе изомеризации вредное влияние примесей сказывается гораздо слабее. Оптимальным условием является нагревание в течение 7 мин. до 300° с 0,4% элементарного J; при этом получено до 30% конъюгированных кислот. З. Б.

5510. **Растворимость твердого гидрированного арахисового масла в жидком арахисовом масле. Мань, Ско, Фриман** (Solubility of hydrogenated peanut oil in peanut oil. Magne Frank C., Skau Evald L., Freeman Andrew F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 3, 113—114 (англ.)

Получены данные по растворимости гидрированного арахисового масла (АМ) в жидком рафинированном АМ и изучено поведение смесей при их охлаждении. Для изучения бралось гидрированное АМ с и. ч. (Вийс) 5 и рафинированное отбеленное АМ (и. ч. 93, 2; родановое число 72,5; содержание насыщ. к-т 17,3%; олеиновой к-ты 57,4%; линоленовой к-ты 25,3%). Растворимость определялась следующим методом: отвешенные кол-ва в-в, взятых в желаемых соотношениях, запаивались в стеклянные ампулы, которые закреплялись в движущемся механизме и при постоянном перемешивании выдерживались в бане с назначенной т-рой. Т-рой растворимости считалась средняя из двух т-р, при одной из которых кристаллы твердого жира внезапно исчезали, при другой — несколько кристаллов оставалось нерастворенными даже при длительном перемешивании. Для смесей, содержащих твердое АМ в % 0,63; 1,20; 2,03; 5,28 9,09; 17,76; 25,69; 50,71 и 75,37 определены соответственно т-ры растворимости в °C 42,8; 45,6; 49,5; 52,9; 55,5; 58,4; 60,8; 64,5; 66,2. Выявлены условия превращения низко плавящихся смесей в высоко плавящиеся модификации. На примере 2,03%-ных и 5,28%-ных смесей показано, что быстро охлажд. смеси после выдержки их в течение 30 мин. при 33,6° переходят в высоко плавящуюся модификацию и не проявляют тенденции к расслаиванию при хранении. М. С.

5511. **Нейтрализация жиров с водно-солевой подкладкой. Шмидт А. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 8, 12—16

Метод щел. нейтр-ции жиров с водно-солевой подкладкой ускоряет процесс нейтр-ции и снижает отходы жира, так как при прохождении через водно-солевой р-р пленки соапстока разрушаются. Масло, очищенное гидратацией от примесей, способствующих образованию эмульсионных слоев, нагревают до 95—96°, вводят через распылители сначала 0,75—1,5%-ный р-р NaCl, нагретый до кипения, затем горячий р-р NaOH (конц-ия от 25—30 до 120—160 *г/л*, размер капли 0,1—0,2 *г*, избыток 8—10% для получения масла с конечной кислотностью 0,05%), оставляют на 1—2 часа и отделяют отстоявшееся масло. Водно-солевого р-ра берут 800—1000 *л* на 100 *кг* свободных жирных к-т. Создание наибольшей границы раздела между жиром и водно-солевой подкладкой способствует улучшению процесса. Высота слоя масла в нейтрализаторе должна обеспечивать наиболее короткий путь для пленок, но достаточный для полноты израсходования капли щелочи и равномерного распределения пленок. С. П.

5512. **Некоторые дополнительные данные по рафинации центрифугированием под давлением. Салливан** (Some further data on pressure system centrifugal refining. Sullivan Frank E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 121—123 (англ.)

Промышленный лецитин получается при гидратации сырого соевого масла с последующим центрифугированием. Работа открытого сепаратора лимитируется вязкостью выгружаемого продукта. При камеральных исследованиях с закрытым типом центрифуг получен больший выход лецитина: 80% в-в (на абс. сухое), не растворимых в ацетоне, вместо 66% при применении открытых сепараторов. При использовании центрифуг может быть получен для спец. целей продукт с низким содержанием не растворяющихся в ацетоне в-в, если увеличить обратное давление в контрольном клапане, расположенном в месте выгрузки масла. При одинаковом кол-ве не растворимых в ацетоне в-в, извлекаемых из 100 *кг* сырого масла, использование центрифуг дает дополнительный выход масла 0,58 *кг* на 100 *кг* сырого гидратированного масла. При рафинации поташем сырое масло тщательно смешивается с р-ром поташа, подогревается до 71—85° и сепарируется при 85—97°. Отделенное масло обрабатывается едким натром. Использование центрифуг при рафинации хлопкового и соевого масел поташем с последующей нейтр-цией щелочью дает снижение потерь масла и соапсток с большим содержанием общего жира (60%) и более низким содержанием нейтр. жира. При рафинации с применением аммиака его используют в качестве предварительно нейтрализующего агента. Масло после отделения на сепараторе рафинируется дополнительно едкой щелочью. Аммиачный соапсток подвергают нагреванию для сушки и рекуперации аммиака. Полученный продукт содержит жирные к-ты, нейтр. жир и фосфатиды и может быть использован в качестве питательной добавки к шроту. Этот метод также дает снижение потерь масла. При рафинации под давлением как поташем, так и гидроокисью аммония исключается образование пены. В. Б.

5513. **Самоокисление. Лундберг** (Autoxidation. Lundberg W. O.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 523—528 (англ.)

Обзор результатов исследований в области самоокисления жиров и масел, в частности, выполненных спектрофотометрич. методом. М. К.

5514. **Фотохимическое окисление эфиров жирных кислот в присутствии хлорофилла и без него. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры изучаемых продуктов. Хан, Толберг, Уилер, Лундберг** (Photochemical oxidation of fatty acid esters with and without chlorophyll. Ultraviolet and infrared studies of products. Khan N. A., Tolberg W. E., Wheeler D. H., Lundberg W. O.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 460—466 (англ.)

Проведено УФ- и ИК-спектрофотометрич. изучение строения перекисей, полученных окислением метилового эфира олеиновой к-ты (I) и метилового эфира линолевой к-ты (II) в различных условиях; при этом особенно тщательному исследованию подвергнуты перекиси, образованные при фотохим. окислении в присутствии хлорофилла (III). I окислен до перекисного числа (ПЧ) 500—700 *мэкв/кг* в следующих условиях: а) на воздухе, 4 месяца при 25—30°; б) в 30%-ном гептановом р-ре на свету, 4 недели при 17—18°; в) в 30%-ном гептановом р-ре, 10 час. при 1—2°, в присутствии III (2 *мг/мл* в-ва) и г) 5 дней при 35° и облучении УФ-светом. II окислен до ПЧ 600 *мэкв/кг* в следующих условиях: 1) на воздухе, 9 недель при 0,3°; 2) в 30%-ном гептановом р-ре на свету, 3 дня при 17—18°; 3) в 30%-ном гептановом р-ре, в присутствии 2 *мг/мл* III при (—1) (—2)° (2 образца: 12 и 33 часа, причем второй достигал ПЧ $\sim$5000 *мэкв/кг*); 4) 24 часа при 35° и облучении УФ-светом и 5) в присутствии медных солей жирных к-т маисового масла, 36 час. при 25—30°. Продукты окисления в присутствии хлорофилла были освобождены от него адсорбцией последнего на активированном угле и сахаре. Конеч. отделение перекисей от исходного материала осуществлено распределением в двухфазной системе вода — спирт — скеллисольв F, взятых в отношениях 7 : 40 : 47. Перекиси восстановлены до соответствующих оксисоединений 4—5-кратным избытком 0,5—1%-ного спирт. р-ра $SnCl_2$ (3 часа, при комнатной т-ре). ИК-измерения проведены с 10%-ными р-рами перекисей в CS_2 или тетрахлорэтане. Наиболее детально были исследованы области 10—11 μ (*цис-транс*-изомерия системы двойных связей), 2—4 μ (гидроксильные, гидроперекисные и углерод-водородные полосы) и 5—7 μ (карбонильная группа). Диеновая конъюгация у перекисей изучалась в УФ-свете при 234 *mμ* (в спирт. р-ре). Были определены также иодные, гидроксильные и водородные числа полученных перекисей. Установлено, что при окислении I кислородом образовывались преимущественно *транс*-гидроперекиси, кол-во которых менялось в зависимости от условий окисления. По интенсивности основной линии определено, что перекиси, полученные в условиях «а», содержали $\sim$75%, в условиях «б» — около 90%, а при фотохлорофилльном окислении 97—100% *транс*-форм. Автоокисление II при низкой т-ре давало главным образом *цис-транс*-конъюгированные гидроперекиси; автоокисление при 25°, окисление на свету, в УФ-свете, а также в присутствии медной соли при т-ре выше 0° приводило к образованию *транс-транс*-конъюгированных гидроперекисей; в этом случае изомеризация в *транс*-положение происходила независимо от р-ции образования перекисей. При фотохлорофилльном окислении II наряду с конъюгированными образовывалось некоторое кол-во перекисей, содержащих изолированные двойные *транс*-связи (снижение абсорбции при 234 *mμ*, в ИК-спектре интенсивная полоса при 10,36 μ). Значения водородных, иодных и гидроксильных чисел показали, что окисление I и II при всех указанных условиях приводило к образованию мономерных перекисей. М. К.

5515. **Коагуляция ядрового мыла и мыльной основы. Вебер** (Die Koagulation von Kern- und Grundseifen. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 6, 140 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с высаливанием мыла, которые автор рекомендует называть коагуляцией. Отмечены затруднения, встречающиеся при коагуляции мыла. З. М.

5516. **Влияние режима отсаливания на ядровое мыло. Люринг** (Beeinflussung der Kernseife durch überlegte Trennung. Lüring W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 5, 112 (нем.)

Описано влияние на свойства ядрового мыла трех основных факторов: состава электролитов, конц-ии электролитов при высаливании и совместного влияния конц-ии, примененной для высаливания щелочи и температуры. З. М.

5517. **Определение ланолина в порошкообразных мылах для рук. Бернстейн, Хафтел, Грант** (Determination of lanolin in powdered hand soaps. Bernstein R., Haftel M., Grant R.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 11, 48—49, 106 (англ.)

Для определения содержания ланолина (Л) в порошкообразных детергентах, состоящих из мыла, Л и измельченного в порошок грубого растительного материала (для механич. удаления загрязнений), предложен следующий метод: 10 *г* детергента экстрагируют петр. эфиром в аппарате Сокслета, упаривают досуха, остаток растворяют в хлф. и доводят объем до 250 *мл*, разбавляют 10 *мл* р-ра хлф. до 250 *мл*, охлаждают, прибавляют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и постепенно по каплям 1 *мл* конц. H_2SO_4 (за 10 мин.), оставляют на 20 мин. в темноте и затем колориметрируют при 640—700 *mμ*. Строят калибровочную кривую (для чего применяют порции в 3, 6, 9, 12 и 15 *мл* стандартного р-ра Л—1 *г* Л в 1 *мл*) в координатах: содержание Л в *мг* — показания колориметра. Далее проводят аналогичное определение в-в, реагирующих подобно Л («цветообразующих»), содержащихся в мыле и упомянутой порошкообразной составляющей детергента. Процент Л $= 2{,}5\ \{[(A/B) - [(CD/100\ E) + (FG/100H)]\}$, где A — *мг* Л в образце детергента (по стандартной кривой), B — вес образца в *г*, C — *мг* «цветообразующих» в мыльной составляющей, D — % мыла в детергенте, E — навеска мыла для определения C, F — *мг* «цветообразующих» в образце порошкообразного материала, G — % порошка в детергенте и H — навеска порошка для определения F. Точность метода $\pm$0,14%. М. К.

5518. **Стандартизация окиси алюминия для хроматографирования витамина А. Уилки, Джонс** (Standardization of alumina adsorbents for vitamin A chromatography. Wilkie J. B., Jones S. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 3, 880—887 (англ.)

Проведено измерение адсорбционной активности хроматографической окиси алюминия путем адсорбирования на ней желтого красителя. Методика определения: взвешивают 1 *г* адсорбента в 50 *мл* стакан, добавляют 5 *мл* петр. эфира, перемешивают и приливают 1 *мл* петр. эфира, содержащего 0,5 *мг* желтого красителя. Все перемешивают 1 мин. и переносят на хроматографич. колонку (диам. 12 *мм*), применяя для этого 10 *мл* петр. эфира. Колонку проявляют под вакуумом 25 *мл*. петр. эфира. В фильтрате определяют содержание красителя спектрофотометрич. путем при 438 *mμ*. Вычисляют общий процент красителя, остающегося на 1 *г* адсорбента — индекс относительной силы адсорбента. Проведено хроматографирование маргарина и определение в нем витамина А по вышеприведенному способу на

различных образцах окиси алюминия. Методом оптической нейтр-ции определено влияние примесей на поглощение витамина А при 325 $m\mu$. Для этого выбрано отношение A_{310}/A_{325}. Показано, что поглощение при 325 $m\mu$ происходит в основном за счет витамина А и что примеси фактически не оказывают влияния на спектрофотометрич. определение витамина А. Т. Р.

5519. **Очищающие средства для удаления воска с полов. Уасселл, Берджер** (Wax removing floor cleaners. Wassell H. E., Berger L. D. Jr), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 11, 127—129, 152—153 (англ.)

Рекомендуемые очищающие средства для удаления воска с полов состоят из олеиновой к-ты, неионогенных моющих средств, триэтаноламина, моноэтаноламина, тринатрийфосфата, углекислой соды, водосмягчающих средств и воды. Приведено несколько подробных рецептов. Ф. Н.

5520. **Измерение моющей способности методом стирки искусственно загрязненной ткани. Дил, Кроу** (Detergency measurement using artificially-soiled cloths. Diehl F. L. Crowe J. B.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 10, 404—408 (англ.)

Произведено определение моющей способности мыла и синтетич. моющих средств при помощи стирки в лабор. стиральной машине четырех образцов искусственно загрязненной ткани. Установлена хорошая воспроизводимость опытов, согласующихся с практическими данными по стирке белья с естественными загрязнениями. Ф. Н.

5521. **Синтетические моющие средства из животных жиров. Сульфирование жирных спиртов, полученных из жира. Уэйл, Стертон, Байстлин** (Synthetic detergents from animal fats. The sulfation of tallow alcohols. Weil J. K., Stirton A. J., Bistline R. C. Jr.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 11, 444—447 (англ.)

Описаны условия сульфирования различными сульфирующими реагентами (NH_2SO_3H, серный ангидрид с пиридином, а также с диоксаном, хлорсульфоновая к-та с поваренной солью и с мочевиной, серная к-та с мочевиной). Дана физ.-хим. характеристика р-ров сульфоспиртов, полученных в различных условиях сульфирования. Оптимальным моющим действием обладает олеилсульфат. Ф. Н.

5522. **Характеристика разных модификаций тетранатрийпирофосфата. Цильске** (Wirkungsweise verschidener Modifikationen von Tetranatriumpyrophosphat. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 17, 434—435 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описаны результаты сравнительных опытов, поставленных для характеристики трех различных тетранатрийпирофосфатов (I), которые различались кристаллич. формой. Один состоял из кристалликов среднего размера, другой имел вид блестящих искринок и третий представлял собой нормальный кальцинированный продукт. В отношении скорости растворения лучшие результаты показал кристаллич. I. Он же оказался лучше по сравнению с кальцинированным I и в отношении меньшего содержания минер. в-в, остающихся на выстиранной ткани (зольность). Кристаллич. разновидность I показала очевидные преимущества перед кальцинированной, даже при одинаковом содержании P_2O_5. Даны графики для сравнения скорости растворения. З. М.

5523 П. **Улучшенный топленый свиной жир и способ его изготовления** (Saindoux amélioré et son procédé de préparation) [Swift and Co.]. Франц. пат. 1066898, 10.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 973—974 (франц.)]

Способ изготовления улучшенного топленого свиного жира состоит в нагревании расплавленного жира в присутствии катализатора. Внешний вид, кристаллич. структура жира, физ. свойства, в том числе и спектр Х-лучей, становятся такими же как у гидрированного растительного масла. З. М.

5524 П. **Гидроксилирование жирных веществ. Логан** (Hydroxylation of fatty materials Logan Roger L.) [Kessler Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2688031, 31.08.54

Метод преобразования ненасыщ. жирных в-в, содержащих 11—22 атомов С, в полигидроксильные соединения состоит в том, что 65—75%-ный водн. р-р H_2SO_4 подвергают анодному окислению в электролизере до надсерной к-ты, которая реагирует с жирным в-вом при 10—50°. Реакционную смесь перемешивают, отделяют продукт р-ции и подвергают гидролизу. Истощенный р-р надсерной к-ты может быть регенерирован до надсерной к-ты в анодном пространстве электролизера. Приведена схема установки. Г. С.

5525 П. **Гидрирование жиров и масел. Уэно** (Hydrogenation of fats and oils. Ueno Seichi). Япон. пат. 4231, 28.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9086 (англ.)]

Способ гидрирования китового жира состоит в том, что смесь 200 *г* последнего, 9 *г* $CuCO_3$ и 200 *г* воды 5 час. нагревают в автоклаве при 260° и 80 *атм* H_2; получают смесь гидрированных жирных к-т, нейтр. масла, т. пл. 48,5—50,2°, и глицериновой воды. Отмечается специфическое действие $NiCO_3$. В. Ч.

5526 П. **Непрерывное гидрирование ненасыщенных масел. Милс** (Continuous hydrogenation of unsaturated oils. Mills Victor) [The Procter and Gamble Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 504883, 3.08.54

Процесс частичного гидрирования в проточной системе ненасыщ. жиров., жирных к-т и эфиров состоит в том, что материал непрерывно пропускают через зону гидрирования (ЗГ) при 100—250° и 1,4—35 *атм*, где он интенсивно перемешивается с H_2 и высокоактивным катализатором; H_2 вводится в ЗГ в кол-ве, необходимом для достижения желательной степени гидрирования и полностью используется. Катализатор находится в ЗГ или пропускается через нее в тонкоизмельченном состоянии, причем часть использованного катализатора заменяют свежим. Степень гидрирования регулируют скоростью пропускания материала. В. Ч.

5527 П. **Получение высших жирных спиртов из жиров и масел морских животных** (Procédé préparation d'alcools gras supérieurs à partir de graisses et d'huiles d'animaux marins) [Produits Chimiques du Sidobre]. Франц. пат. 1040468, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9653 (нем.)]

Для расщепления эфиров жирных спиртов, содержащихся в маслах и жирах, предложено применять алкоголиз, осуществляемый при участии спиртов, которые имеют самое меньшее 6 атомов С (*n*-гексиловый, *n*-октиловый, изооктиловый спирты). Напр., нагревают в течение 7 час. смесь 500 ч. спермацетового масла, 70 ч. твердой NaOH и 350 ч. *n*-октилового спирта. Дистилляцией при пониженном давлении получают наряду с 385 ч. октилового спирта 215 ч. гексадецилового спирта и 315 ч. мыла. Аналогично из жира кашалота можно получить цетиловый и олеиловый спирты. Из спермацета—цетиловый спирт и Na-соли жирных к-т. Этот процесс легко протекает при атмосферном давлении. Н. Ф.

5528 П. **Метод очистки насыщенных свободных жирных кислот и их производных. Дженнесс** (Method of purifying saturated free fatty acid and the products thereof. Jenness L. G.) [Humko Co.]. Англ. пат. 702870, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 7, ii 106 (англ.)]

Патентуется метод очистки продуктов, приготовленных из гидрированных жиров, из перегнанных жирных к-т, полученных расщеплением жиров и масел, из технич. стеариновой к-ты и т. д. Продукты очищают распылением с р-рителем [бензол и (или) гептан (1 объем на объем смеси)], в котором насыщ. к-ты умеренно растворимы, а примеси растворяются в условиях процесса. В высокий вертикальный сосуд, имеющий перфорированное дно, покрытое фильтровальной тканью, вводят, напр., при 24° 18 *л* гептана и к-ты, полученные из темного гидрированного соевого масла (ИЧ 4,1; цвет 33, кислотность 87% в пересчете на олеиновую к-ту) при 19°. Через 1 час экстракт удаляют и остаток промывают свежей порцией р-рителя (18 *л*). После высушивания на воздухе получают продукт (цвет 5) с ИЧ 0,6 и содержанием к-т 99,1%. М. К.

5529 П. **Производство мыла без запаха из низкосортных масел. Абби** (Manufacture of odourless soaps from low grade oils. Abbey A.). Англ. пат. 710825, 16.06.54 [J. Amer. Oil Chemists, J., 1954, **31**, № 10, 440 (англ.)]

Мыло без запаха, хорошей консистенции приготовляется (без образования пены) из низкосортных животных или растительных жиров и масел обработкой активированным углем жирных к-т, полученных расщеплением по Твитчелю и сплавлением со щелочью при 300° в отсутствие воды, при атмосферном давлении. Г. М.

5530 П. **Маргарин с закваской. Терамото** (Fermented margarine. Teramoto Shiro). Япон. пат. 188, 13.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13126 (англ.).

Смесь, состоящая из сырых растительных и животных жиров и цельного или обезжиренного молока, заквашивается в анаэробных условиях культурой *Lactobasillus bulgaricus* или *Str. lactis*. В. Н.

5531 П. **Заменитель копытного масла. Маннес** (Klauenölersatz. Mannes Ludwig) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 908174, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11100 (нем.)]

Заменитель копытного масла состоит из смесей сложных эфиров жирных к-т с разветвленной цепью углеродных атомов или из смеси указанных жирных к-т с органич. соединениями, обладающими разветвленной цепью, состоящей не менее, чем из 10 атомов С и содержащей по крайней мере две ОН-группы. Такую смесь получают из синтетич. жирных к-т, отделяя к-ты с прямой цепью нагреванием Na-мыл со спиртом. Напр., из смеси жирных к-т, полученной из технич. продукта окисления гача по Фишеру после отделения неомыляемых в-в, выделяют фракцию с 10—18 атомами С, переводят ее в Na-мыло и кипятят со спиртом в целях отделения жирных к-т с разветвленной цепью. После разложения солей серной к-той, отгонки воды и спирта этерифицируют с глицерином. Получаемые таким образом продукты обладают большой способностью к сцеплению и свойствам смазок. С минер. смазочными маслами смешиваются во всех отношениях. Н. Ф.

5532 П. **Заменители воска или смолы** (Wachs-bzw. Harzersatzstoffe) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 876876, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 681 (нем.)]

Масса для наващивания полов, для произ-ва крема для чистки обуви и средств для полирования получается из алкоголятов металлов, которые могут быть приготовлены при воздействии щел., щел.-зем. или редкоземельных металлов, их амальгам, окисей, гидроокисей или реакционноспособных солей на высокомолекулярные, алифатич., циклоалифатич. или жирноароматич. спирты, напр. лауриловый, миристиловый и другие высокомолекулярные спирты, а также смеси, получаемые из жиров путем их восстановления, и других продуктов, содержащих спирты. Н. Ф.

5533 П. **Процесс выделения воска из масел. Майерс** (Process for dewaxing oils. Myers Harold C.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2674565, 6.04.54

К р-ру обрабатываемого масла, содержащему воск, добавляют воду в кол-ве 2,5% — 100% (для разных р-рителей), в результате чего получается смесь вода-воск-масло-р-ритель. Эту смесь обрабатывают поверхностноактивным в-вом, взятым в кол-ве, не менее 0,1%, но меньше, чем то, при котором может образовываться эмульсия р-рителя в воде. В результате обработки образуется дисперсия, в которой смесь р-рителя, масла и воска является сплошной фазой, а вода — диспергированной. Затем дисперсию охлаждают; при этом воск выделяется из р-рителя, а вода вымораживается и затем отфильтровывается вместе с воском. Н. З.

5534 П. **Очищающий состав. Кинни** (Detergent composition. Kinney Paul W.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2702277, 15.02.55

Очищающий состав содержит растворимое в воде синтетич. неионогенное поверхностноактивное в-во, которое получается из соединения, содержащего по крайней мере 6 атомов С и подвижный атом Н, имеющее не менее 4 оксиэтиленовых групп в полиоксиэтиленовой цепи, и от 5 до 40% водорастворимой соли — сополимера низкомолекулярного алкилвинилового эфира с малеиновой к-той. З. М.

5535 П. **Очищающие составы, улучшающие стойкость пены. Кьюпери, Фандерберк** (Detergent compositions having improved foam persistence. Cupery Martin E., Funderburk George O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2702278, 15.02.55

Патентуется состав для очистки предметов от жировых загрязнений, содержащий пенящееся органич. моющее средство некатионного типа и N-додецилацетамид. Кол-во последнего не менее чем 20% от веса указанного моющего средства и не более того кол-ва, которое можно перевести в состояние сопряженного растворения в воде под влиянием находящегося в составе моющего средства. З. М.

5536 П. **Очищающие составы, повышающие стойкость пены. Фандерберк, Гурка** (Detergent compositions having improved foam persistence. Funderburk George O., Hurka Victor R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2702279, 15.02.55

Состав для очистки предметов от жировых загрязнений, содержащий моющее средство, принадлежащее к группе С-алкилбетаинов и N-алкилбетаинов (алкилрадикалы содержат 10—16 атомов С), и присадку. Не растворимая в воде присадка является продуктом конденсации 1 моля додецилового спирта с 1 молем окиси этилена. Кол-во присадки не менее чем 10% от веса соединения бетаина и не более того кол-ва, которое может перейти в состояние сопряженного растворения в воде под действием соединения бетаина. З. М.

См. также: 3597, 3599, 4191, 4192, 4224, 4225

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

5537. **Некоторые вопросы производства чистой глюкозы. Ванечек, Шпачек** (Některé problémy výroby čisté glukosy. Vaněček R., Spaček M.), Průmysl potravin, 1955, 6, № 3, 140—144 (чеш.; резюме русс., нем., англ.)

Изложены методика и результаты исследований зависимости окраски ангидридной глюкозы от содержания в ней железа. Определение окраски производилось

на фотоколориметре Ланга и сравнивалось с дистилл. водой. Были установлены отклонения в определениях и результатах с полученными ранее на основе методов, предписываемых чехословацкой фармакопеей. Эти отклонения объясняются тем, что для устранения влияния процесса мутаротации глюкозы, после прибавления к ее р-ру NH_4OH, необходимо поляризацию определять не ранее, чем через 20 мин. Приведен метод подсчета навески ангидридной глюкозы для поляриметра со шкалой Венцке, при которой отсчитанные градусы поляризации дают непосредственно уд. способность вращения глюкозы. Н. Б.

5538. **Гидролиз инулина минеральными кислотами. Головин П. В., Герасименко А. А.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 54—57

Исследовались продукты гидролиза чистого инулина (И) георгины при действии минер. к-т различных конц-ий. Гидролиз И проводился при конц-ии его от 1,5 до 17,5 *г* на 100 *мл* р-ра с 1,48% (0,388 н.) и 2,74% (0,759 н.) HCl и 1,21% (0,254 н.) H_2SO_4. В первом случае гидролиз проводился при 80° в течение 30 мин., в третьем — при 80° в течение часа, во втором — при 67—70° в течение 2,5 мин. В продуктах гидролиза определялись общее кол-во редуцирующего сахара, кол-во фруктозы и содержание И в процентах по весу общего сахара. Показано, что р-ры И при низких конц-иях (от 1,5 до 10 *г/л*) гидролизуются полностью. При повышении конц-ии И кол-во общего сахара (в % по весу И) уменьшается, что объясняется авторами недостаточным кол-вом взятой к-ты. Вид к-ты и условия гидролиза на результаты не влияют. Для производственных условий рекомендуется работа с 10%-ным р-ром И, так как в этом случае происходит наиболее полное выпадение фруктозата кальция. Н. Б.

5539. **Определение технологического качества сахарной свеклы. Сироченко** (Визначення технологічної якості цукрових буряків. Сіроченко І. А.), Доповіді АН УРСР, 1954, № 4, 267—270 (укр.; резюме русс.)

Для технологич. оценки сахарной свеклы по общепринятой методике требуется получить 25—50 *л* диффузионного сока, очистить их известью и CO_2, выпарить и полученный сироп довести путем кристаллизации до доброкачественности кормовой патоки. Проведенными опытами доказана возможность производить технологич. оценку свеклы более простым способом: 250 *г* сиропа, полученного после выпаривания очищ. диффузионного сока, высушивают до полного удаления влаги, отвешивают 6,5 *г* сухого остатка, добавляют к навеске 25 *мл* насыщенной сахаром смеси из метилового спирта и CH_3COOH (1000 *мл* 86%-ного метилового спирта + 50 *мл* крепкой CH_3COOH насыщают в течение 8 суток сахаром при комнатной т-ре) и фильтруют. Осадок на фильтре промывают безводн. метиловым спиртом и таким образом полученный сахар-сырец взвешивают и подвергают анализу. На основе полученных данных рассчитывают выход патоки, имея ввиду, что насыщенная сахаром смесь метилового спирта и CH_3COOH не растворила сахара в сухом остатке сиропа. Г. Б.

5540. **Качество сахарной свеклы и ее переработка. Драховская, Шандера** (Jakost a zpracování cukrovky. Drachovská M., Šandera K.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 2, 108—128 (чеш.; резюме русс., нем.)

Доклад на съезде химиков в Банской Штявнице, июль 1954 г. Рассмотрено влияние семян, агротехники, вирусных заболеваний и т. п. на качество свеклы и значение качества ее на хранение, извлечение сахара, очистку и выпаривание соков и кристаллизацию сахара. Отмечена необходимость разработки методов оценки качества свеклы. Е. Ш.

5541. **Получение диффузионного сока. (По работам Исследовательского института венгерской сахарной промышленности). Силин П. М.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 3, 7—12

Приведены результаты исследований Г. Оплатка с сотрудниками по разработке теории диффузионного процесса и по ее практич. применению для регулирования работы диффузионных аппаратов. Г. Б

5542. **Кондуктометрический контроль извлечения сока из свеклы. Шандера** (Konduktometrická kontrola těžení šťávy. Šandera K.), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 2, 32—34 (чеш.; резюме русс., нем.)

Описан кондуктометрич. метод контроля работы диффузионной батареи. Дана схема установки. Показано преимущество метода при выявлении ненормальностей в работе батареи. Приведены примеры применения метода. Е. Ш.

5543. **Непрерывная последняя сатурация. Сметана** (Nepřetržitá poslední saturace. Smetana Miroslav), Listy cukrovarn, 1955, 71, № 1, 17 (чеш.)

Обсуждается пригодность в сахарном произ-ве непрерывной последней сатурации, преимущества которой, заключающиеся в ускорении темпа работы на сатурации, экономии труда, снижении амортизационных расходов, возможности механизации, автоматизации,— оправдывают внедрение непрерывнодействующих сатураторов в пром-сть. При условии равномерной работы з-да, хорошего обслуживания сатурации можно и на ней получать хорошие результаты. Во избежание пересатурирования сока — при менее точном соблюдении режима работы — рекомендуется щелочность отсатурированного сока на сатурации держать несколько выше оптимальной. Конструкторам необходимо усовершенствовать непрерывно действующие сатураторы, в особенности в части поступления CO_2. Е. Ш.

5544. **Применение на сахарном заводе смол, удаляющих известь и красящие вещества. Лабушер** (L'emploi des résines décalcifiantes et décolorantes en sucrerie. Labouchère A.), Sucrerie belge, 1954, 74, № 5—6, 135—136 (франц.)

В Голландии применяются различные синтетич. смолы (иониты) как для удаления извести из соков, направляемых на выпарку, так и для обесцвечивания клеровок желтых сахаров. Через иониты пропускают сначала менее, а затем более окрашенные клеровки с Бр 60 при 75°. И. К.

5545. **Распределение несахаров в желтом сахаре-песке и выбор метода очистки. Силина Н. П.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 3, 17—19

При включении внутрь кристаллов сахара большого кол-ва маточного р-ра следует рекомендовать возможно более полную очистку как клеровки желтого сахара, так и зеленой патоки. Если же большую роль в загрязнении желтого сахара играет маточный р-р, прилипший к поверхности кристаллов, то аффинация такого сахара даст наилучший эффект очистки. Опытами по измерению электропроводности р-ров аффинированного сахара было установлено, что наибольшее кол-во несахаров желтого сахара находится в пленке маточного р-ра на поверхности кристаллов и, следовательно, внедрение аффинации значительно повысит качество желтого сахара. Г. Б.

5546. **О работе Всесоюзной конференции по проблеме «Исследование процессов уваривания и кристаллизации сахаристых веществ». Попов В. Д.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 203—206]

Программа и краткое содержание докладов на Всесоюзной конференции, состоявшейся 25—28 мая 1954 г. в Киевском технологическом ин-те пищевой промышленности. Г. Б.

5547. **Использование хвостиков свеклы на сахарных заводах. Гошпес** (Zužitkování kořínkového odpadu v cukrovarech. Hošpes Bohumil), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 9, 209—211 (чеш.)

Рекомендуется из хвостиков свеклы получать сброженный корм. Приведена схема произ-ва непосредственно на сахарном з-де. Показана рентабельность способа. Е. Ш.

5548. **Стабилизация свекловичного сока, предназначенного для поляриметрического анализа. Ружьё, Сезер** (Sur la stabilisation des jus de betterave en vue d'un examen polarimétrique. Rougieux René, Césaire Georges), Compt. rend. Acad. agric. France, 1954, **40**, № 19, 762—763 (франц.)

Добавление к свекловичному соку, обработанному свинцовым уксусом, нескольких капель р-ра цианистого калия предохраняло р-р от почернения. Указанное воздействие объясняется подавлением деятельности ферментов. И. К.

5549. **О неучтенных потерях сахара. Бенин Г. С., Скорбилин С. Ф.**, Сахарная пром-сть, 1954, № 7, 14—16

Для установления величины неучтенных потерь сахара при переработке свеклы были проведены заводские опыты, при которых, помимо точного анализа продуктов произ-ва и взвешивания свеклы и кормовой патоки, производилось также взвешивание диффузионного сока и густого сиропа. В результате 20-суточного наблюдения было установлено, что для работы з-дов в период сентябрь — декабрь месяцы неучтенные потери на диффузии составляют 0,07%, при очистке и выпаривании сока 0,25% и в продуктовом отделении з-да 0,09% при суммарных неучтенных потерях в размере 0,41% к весу свеклы. Г. Б.

5550. **Получение этерифицированного крахмала из промышленных отходов. Тот** (Keményítőszármazékok (éter) előállítása hulladékokból. Tóth Jenő), Budapesti műszaki egyetm mezőgazd. Kém. technol. tanszékének évk., 1952, III—1954. VIII, Budapest, 1954, 202—205 (венг.; резюме русс., англ.)

Для использования отходов крахмального произ-ва низший сорт (третий) пшеничного крахмала, а также крахмал дикого каштана этерифицировался монохлоруксусной к-той в щел. среде в молярных соотношениях 1 : 1 : 2 Получаемые продукты по свойствам аналогичны щел., водорастворимым монохлоруксусным эфирам целлюлозы (тилозе); они применяются в текстильной пром-сти, в с. х. (для защиты растений) и т. п. Н. Б.

5551. **Изучение крахмала. Часть IV. Понятие о структуре. Часть V. Щелочные и кислые процессы фракционирования крахмала. Часть VI. Характеристика фракционированных продуктов. Часть VII. Свойства крахмальных растворов и кинетика дезагрегации крахмала. Бауэр, Пачу** (Starch studies. Part IV. Concepts of structure. Part V. Alkali and acid processes of starch fracctionation. Part VI. Characterization of fractionation products. Part VII. Properties of starch solutions and the kinetics of starch disaggregation. Bauer Albert W., Pacsu Eugene), Text. Res. J., 1953, **23**, № 12, 853—877 (англ.)

Часть IV. В разделе, трактующем о структуре крахмала (К), изложены свойства амилозы и амилопектина и современные теории строения крахмального зерна. Приведены различные структурные ф-лы и изложена теория Думацерта о его строении. В выводах указывается, что хим. и аналитич. методы не могут доказать правильности рассмотренных теорий строения К.

Часть V. Изучение щел. и кислотного процессов фракционирования при различных конц-иях суспензии к-ты, щелочи, т-рах и времени нагрева позволили установить оптимальные условия процесса. Для щел. дезагрегации К конц-ия щелочи должна быть 0,5—1,0 н., pH 10,0 (начальное), конц-ия суспензии ~ 5%. Процесс заканчивается при 60° в течение 3 мин. Для кислотной (HCl) дезагрегации конц-ия суспензии 11% и менее, к-ты 0,07 н. и время нагревания 35 мин.

Часть VI. В качестве характеристики продуктов разделения К приведены результаты определения мол. веса обеих фракций, полученных щел. и кислотным методами. Мол. вес устанавливался 3 способами: определением вязкости р-ров, иодным титрованием конечных групп и изменением светорассеивания. Для иодного титрования подробно изложены методика работы и цифровые результаты экспериментов.

Часть VII. Приведены результаты работ по изучению свойств р-ров К с целью установления кинетики распада его молекулы. Опыты проводились со щел. К, р-ры которого были получены при разной т-ре и со смесью амилозы и амилопектина. Изучались влияние ионов на дезагрегацию К и изменение вязкости его р-ров при различных т-рах. Показано, что для дезагрегации К недостаточна его щел. обработка, при нагревании до т-ры 60° и выше наступает гидролиз связей амилозы и амилопектина в К. Изучение вязкости р-ров и термодинамич. расчеты подтверждают концепции авторов. Н. Б.

5552. **Исследование структурной вязкости крахмального клейстера в вискозиметре с катящимся шариком. Куриленко О. Д., Недужий А. А.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 112—115

Исследовалось влияние продолжительности клейстеризации картофельного крахмала (К) на структурную вязкость его клейстера (0,5% К), определявшуюся в вискозиметре с катящимся шариком (видоизмененном Гороновским). Время клейстеризации 5—120 мин. Результаты определений нанесены на 2 графика. При повышении т-ры определения структура клейстера постепенно разрушается и практически исчезает при 70—80°. Условия клейстеризации амилозы и амилопектина К отличаются, и максимум структурообразования у них имеет место при разной продолжительности клейстеризации. Н. Б.

5553. **Производство пектина из цитрусовых отходов. Мак-Криди, Оуэнс** (Pectin — a product of citrus waste. McCready R. M., Owens H. S.), Econ. Bot., 1954, **8**, № 1, 29—47 (англ.)

Количество цитрусовых отходов составляет в США 2 000 000 *т* в год. Краткий обзор современных познаний в области хим. структуры пектина, физ. свойств и разложения его под влиянием ферментов. Описание технологии произ-ва пектина из кожицы лимонов, апельсинов и гейпфрутов: измельчение кожицы, промывание холодной водой с целью экстрагирования пектина слабым р-ром HCl или H_2SO_4 при pH 2,0 и т-ре 80—100° в течение 30—60 мин. Отделение полученного р-ра прессованием или на вибрирующих ситах, осветление р-ра фильтрованием или центрифугированием при 60—70° с добавлением 0,5—1,0% диатомита, охлаждение, упаривание в вакууме, сушка в распылительной или барабанной сушилке или сушка на воздухе с предварительным осаждением спиртом. По другому методу концентрат получают путем осаждения р-ра сернокислым алюминием с последующей нейтр-цией р-ра содой и аммиаком до pH 4,2—4,4 и прессованием. Для уплотнения полученного сгустка добавляют небольшое кол-во сульфата меди. Полученные препараты пектина очищают переосаждением спиртом Низкоме-

токсилированный пектин получают осаждением водн. р-ров разб. р-рами к-ты. Т. С.

5554. **Получение патоки из арбузов.** **Иванченко, Тибенский** (Výroba meduzmelónov slovenského pôvodu. Ivančenko D., Tibenský V.), Chem. zvesti, 1954, 8, № 2—3, 106—111 (чеш.; резюме русс., нем.)

Описан способ изготовления из арбузов патоки, разработанный авторами на основе работ советских специалистов. Л. Ш.

5555 П. **Процесс очистки сока.** **Виклюнд** (Process for purifying juice. Wiklund Olof) [Svenska Sockerfabriks Aktiebolaget]. Канад. пат. 508210, 14.12.54

Метод очистки свекловичного сока с применением преддефекации, основной дефекации, сатурации CO_2 и фильтрации отличается тем, что преддефекованный сок подвергается обработке CO_2 до получения пересатурированного сока; при низком значении щелочности кол-во образующегося осадка должно быть достаточным для образования стабильного агрегатного состояния осажденных в-в с осадком $CaCO_3$. Вслед за преддефекацией осуществляются основная дефекация и вторичная обработка дефекованного сока CO_2 до оптимальной щелочности с последующей фильтрацией. Щелочность пересатурированного на преддефекации сока должна составлять 0,015 *г* CaO на 100 *мл*, а оптимальная щелочность при вторичной обработке сока на 1-й сатурации CO_2 должна быть 0,08 *г* CaO на 100 *мл* сока. Эти условия сохраняются и при прогрессивной известковой преддефекации непрерывного действия и при частичном возврате на преддефекацию пересатурированного нефильтрованного сока 1-й сатурации, для получения которого часть нормально отгазованного сока подвергается дополнительной обработке CO_2. Г. Б.

5556 П. **Производство декстрана.** **Уиммер** (Fabrication de dextranes. Wimmer Ernest L.) [The American Sugar Refining Co.]. Франц. пат. 1063835, 7.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 3, 492 (франц.)]

Водный р-р декстрана подвергается обработке гидроокисью щел.-зем. элемента в кол-ве, достаточном для осаждения комплекса декстрана и щел.-зем. гидроксила. Этот комплекс затем обрабатывается к-той для образования не растворимой в воде щел.-зем. соли, после чего осадок ее и р-р декстрана разделяются. Н. Б.

См. также: 4226, 4227, 1003Бх, 1095Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

5557. **Экспериментальные работы по непрерывному сбраживанию.** **Тот, Тенгерди** (Folytonos üzemű erjesztési kísérletek. Tóth Jenő, Tengerdy Róbert), Budapesti műszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tanszékének évk., 1952, III—1954, VIII, Budapest, 1954, 114—125 (венг.; резюме русс., англ.)

Опыты проводились для уяснения влияния на непрерывное брожение конц-ии спирта, сахара, кол-ва дрожжей и интенсивности подачи питательной среды. Установлено, что конц-ия сахара в питательном р-ре должна быть высокой и брожение должно поддерживаться на постоянном и высоком уровне, так как при интенсивном питании происходит обновление дрожжей. Непрерывное брожение дает бо́льшие выхода спирта, примерно на 0,4% против периодического (разница в уносе спиртовых паров вместе с CO_2); обсуждается метод произ-ва дрожжей при весьма разведенном питании. И. Б.

5558. **Исследование влияния продувания воздуха на процесс сушки, проведенное на пневматической одноярусной сушилке фирмы Мюгер.** **Грюневальд** (Untersuchungen über den Einfluß des Luftdurchsatzes auf den Darrvorgang bei pneumatischen Einhordendarren, durchgeführt an einer Mügerdarre. Grünewald Julius). Brauwelt, 1954, № 92В, 1373—1376, № 93—94 В, 1389—1390 (нем.)

Экспериментально показано, что путем уменьшения интенсивности продувания слоя солода после отнятия определенной части влаги на одноярусной пневматич. сушилке можно сократить время сушки с 21 ч. 40 м. до 18 ч. 15 м. Ускорение процесса достигается повышением т-ры за счет просасывания меньшего кол-ва воздуха через калорифер. Такой режим, помимо ускорения сушки, обеспечивает экономию расхода топлива и электроэнергии, предлагаемый режим сушки может применяться и на многоярусных сушилках. С. Щ.

5559. **Некоторые взгляды на состав ячменя и его поведение при солодоращении.** **Прис, Эйткен, Поттер** (Some aspects of barley composition and malting behaviour. Preece I. A., Aitken R. A., Potter R. T.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 2, 142—149 (англ.)

Испытан 31 образец ячменя и приготовленного из него солода трех сортов: Фрея, Спратт-Арчер, Карлсберг, полученных из различных районов Англии. В ячмене определялись: азот, вес 1000 зерен, активность целлюлазы; в солоде: экстрактивность, диастатич. активность, показатель разрыхления, вязкость лабор. сусла. Считают, что определение этих показателей целесообразно, но не всегда достаточно для правильной оценки качества ячменя и солода. С. С.

5560. **Коллоидная стойкость пива.** **Вандамм** (La stabilite colloidale de la biere. Vandamme Jean), Petit j. brasseur, 1955, 63, № 2537, 203—205 (франц.)

Рассматриваются основные свойства коллоидов пива. Указывается, что для получения пива с высокой колл. стойкостью необходим тщательный отбор солода и несоложеного сырья. Солод должен быть изготовлен из ячменя с низким содержанием белка, хорошо разрыхленным. Применение риса и кукурузы в кол-ве 30% в виде несоложеного сырья не вызывает никаких затруднений. Кукуруза дает пиво более мягкого вкуса. При затирании pH должен быть равен 5,2. Для лучшей коагуляции кипячение сусла с хмелем должно проводиться при pH, близком к изоэлектрич. точке белков. В. Ж.

5561. **Контроль варочного процесса.** **Джонстон** (Scientific control of brewhouse procedure. Johnston J. H. St.), Brewers' Guardian, 1954, 83, № 4, 19—30; Brewers' J. (London), 1954, 90, № 1063, 153—157 (англ.)

Для контроля приготовления сусла предлагается определять: т-ру при затирании, угол оптич. вращения, конечную степень сбраживания, содержание N в сусле по Кьельдалю (осаждением фосфовольфрамовой к-той по Бишопу или трихлоруксусной по Бизерте и Скрибану), pH, выход экстракта, т-ру кипячения (при кипячении под давлением), содержание α-горькой к-ты хмеля колориметрич. методом с ацетатом свинца, коагуляцию белков при кипячении. Особое внимание должно уделяться контролю коагуляции белков, имеющей важное значение для произ-ва бутылочного пива высокой стойкости. Коагулируемый белок определяется в горячем сусле, состав белков по фракциям — в холодном отстое на всех стадиях охлаждения. Разбираются оптимальные условия для выпадения белков. Л. Ш.

5562. **Сульфаминная кислота как средство для удаления пивного камня и очистки в пивоваренной про-**

мышленности. Ньюмейстер (Sulfamic acid for beerstone removal and cleaning purposes in the brewing industry. Neumeister J. Fred), Amer. Brewer, 1953, **86**, № 10, 43—44 (англ.)

Предлагается новое, высоко эффективное средство для удаления пивного камня $HO - SO_2 - NH_2$. Эта к-та кристаллич. в-во без запаха, не обладающее летучестью и гигроскопичностью. Растворимость в воде при 25° — 24,2 *г* на 100 *г* воды и при 80°—47,1 *г*. К-та обладает высокой степенью диссоциации, 0,5 *М* р-р (4,85%) имеет pH 0,6, в то время как для серной к-ты эта величина составляет 0,25, а для молочной — 2,1. Все соли сульфаминной к-ты хорошо растворимы в воде; соль кальция, основного элемента пивного камня, растворяется в кол-ве 79 *г* на 100 *г* воды. Путем однократного нанесения щеткой 3%-ного водн. р-ра на поверхность после одночасового воздействия удаляется 90% слоя пивного камня. При эмалированных танках можно удалить пивной камень еще быстрее горячей к-той при 65—70°. Для удаления пивного камня из стальных или алюминиевых транспортных бочек рекомендуется циркуляция 0,2—2%-ного р-ра и затем мойка на бочкомоечной машине. Паста из 3% сульфаминной к-ты, дрожжей и кизельгура является хорошим средством для чистки меди. Л. Ш.

5563. **Исследования пастеризации пива в потоке. Вейтхауэр** (Untersuchungen zur Durchfluß pasteurisation von Bier. Weithauer), Braucerei, 1954, 8, № 6 (нем.)

Биологической лабораторией Стокгольмского пивоваренного о-ва изучалось влияние различных факторов на температурную восприимчивость некоторых микроорганизмов и отсюда был определен режим пастеризации пива в потоке, в пластинчатом теплообменнике. По полученным данным составлена диаграмма наклонных прямых, позволяющая найти необходимую длительность пастеризации для заданной т-ры и вида микроорганизма. Установлено, что различие в конц-ии микроорганизмов не меняет угла наклона прямых. Повышенное содержание CO_2 в пиве позволяет снизить т-ру пастеризации на 3°. Кол-во живых микроорганизмов после пастеризации относилось к первоначальному числу клеток как $1:10^{13}$. Для исследованных микроорганизмов повышение т-ры на 1° дает тот же эффект, что и удлинение времени пастеризации на 100%. Делается вывод, что принятая т-ра пастеризации 65° и время 20 сек. могут быть несколько уменьшены. И. О.

5564. **Углеводный состав сусла и пива. Гертсе** (Carbohydrate composition of wort and beer. Gjersen P.), J. Inst. Brew., 1953, **59**, № 4, 296—30 (англ.)

С помощью хроматографии на бумаге были разделены углеводы сусла и пива. Для разделения углеводов более сложного строения, чем трисахариды, была применена новая смесь р-рителей, состоящая из этилацетата, уксусной к-ты, воды и этилового спирта в соотношении 9 : 3 : 9 : 1. В пяти образцах сусла, приготовленных по инфузионному методу из пяти разных образцов солода, были найдены: фруктоза, глюкоза, мальтоза, трисахарид, тетрасахарид, пентасахарид, гексасахарид и гептасахарид. Несмотря на различный режим соложения ячменя и различие по его сорту углеводный состав сусла не отличался значительно по своему составу. Содержание сбраживаемых сахаров хорошо совпало с величиной конечной степени сбраживания. Общее содержание углеводов в сусле составляло 90—92% от величины экстракта сусла. В пиве были найдены: мальтоза, изомальтоза, следы двух неидентифицированных сахаров, два трисахарида и высшие сахариды, такие же как и в сусле. Пентозы не были определены ни в сусле, ни в пиве. Л. Ш.

5565. **Эффективность действия бактерицидной лампы БУВ-15. Преображенский А. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та пивоваренной пром-сти, 1953, № 3, 95—100

В работе установлена эффективность действия выпускаемых отечественной пром-стью бактерицидных ламп низкого давления из увиолевого стекла (БУВ-15), излучающих максимум энергии в ультрафиолетовой части спектра с длиной волны 2537 А. В микробиологич. исследованиях были использованы микроорганизмы, обычно встречающиеся в пивоваренном и безалкогольном произ-вах — дрожжи, плесневые грибы, молочнокислые бактерии. Рекомендуется применение ламп для дезинфекции воздуха в боксах и посевных комнатах при микробиологич. работах и для дезинфекции минер. вод. А. П.

5566. **Новые достижения в виноделии и хранении вин. Демоломб** (Nouveaux progrès dans la vinification et la conservation des vins. Demolombe R.), Agriculture (Paris), 1954, **17**, № 155, 131—132 (франц.)

Отмечается прогресс в винодельческой пром-сти районов Руссийона и Н. Лангедока (департамент Восточные Пиренеи), отличающихся разнообразием выделываемых вин. Улучшены технология вина, винодельческие машины и утилизация отходов. Испытываются новые способы обработки вин — оксигенация, ультрафиолет, ультразвуки, электрич. ток. Н. П.

5567. **Показатель качества вин. Гарино-Канина** (Indice di vinosità. Garino-Canina E.), Italia vinic. ed agrar., 1954, **44**, № 5, 101—105 (итал.)

Химико-биологические особенности и различие состава отдельных сортов винограда определяют качество получаемых из них вин. Они могут служить ориентиром при определении назначения сорта без его технологич. испытания, т. е. быть «показателем качества вин». Так, сорта винограда с небольшим содержанием сахара и к-т пригодны для массового произ-ва вин быстрого потребления; сорта с малым содержанием сахара и большой кислотностью, что указывает на неполное созревание винограда, идут на произ-во спирта; сорта с умеренным содержанием сахара и к-т дают ординарные вина; сорта с высокой сахаристостью и умеренной кислотностью обеспечивают получение высококачественных вин; сорта с высокой сахаристостью и малой кислотностью дают дессертные сладкие вина. Содержание дубильных, красящих, пектиновых и других в-в сильно влияет на органолептич. свойства вин и их состав. Н. П.

5568. **Вина микрорайона Пуркары. Купча** (Винуриле микрорайонулуй Пуркарь. Купча П. И.). Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1954, № 5, 40—43; Грэдинэритул виеритул ши винэритул Молдовеи, 1954, № 5, 44—48 (молд.)

Установлены лучшая технология и лучший состав виноградных сортов (сепаж) для красных пуркарских столовых вин. Для получения качественных вин целесообразно увеличить насаждения сортов винограда Мерло и Мальбек и перевести на привитую культуру сорт Саперави. Лучшим найдено вино при следующем составе виноградных сортов: Каберне 50%, Рара нягра 30%, Гаме фрео 4%, Мерло 10% и Мальбек 6%. Н. П.

5569. **Значение дрожжевых автолизатов для повышения качества вина. Попова Е. М.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 5, 15—18

Введение в вино дрожжевых автолизатов, как и выдержка вина на дрожжах, имеют целью обогащение среды биокатализаторами и аминокислотами и в связи с этим усиление всех биохим. процессов. Преимущество введения дрожжевых автолизатов заключается в том, что среда (вино) при этом обновляется, обогащается аминным азотом, ферментами, важными ком-

лексными соединениями и эстеразами дрожжей; исключается бактериальное загрязнение вина, повышается его питательная ценность, активность ферментативной системы и процессов обмена в-в. Описываются способы получения дрожжевых автолизатов. Лучшие результаты дали дрожжевые автолизаты, полученные при 48—50°. Н. П.

5570. **Влияние мезги на образование метанола.** Франсо, Жофруа (Influence des matiéres solides de la vendange sur la formation du méthanol. Francot P., Geoffroy P.), Progr. agric. et vitic., 1954, **142**, № 40—41, 197—201 (франц.)

Источником метанола в вине являются пектиновые в-ва мезги (кожицы ягод). Чем дольше продолжается контакт сока с твердыми частями грозди, тем более пектиновых в-в переходит в вино и тем более содержание в нем метанола. В белых винах из белого и красного винограда и в шампанском метанола меньше, чем в красных винах. Найдено следующее содержание метанола в опытных винах, изготовленных из сортов винограда пино черный и гро зеленый, в различных комбинациях (с разным участием гребней и кожицы или без них, при разной длительности настоя на мезге): вино (по белому) 35 *мг/л*; сусло + одни гребни 35 *мг/л*; сусло + двойное кол-во гребней 61 *мг/л*; красное сусло на мезге 111 *мг/л*; красное сусло + одна кожица 100—130 *мг/л*; красное сусло + двойное кол-во кожицы 143 *мг/л*, красное сусло + двойное кол-во мезги 143 *мг/л*. Н. П.

5571. **Брожение при низких температурах.** Заллер (Gekühlte Gärung-Kaltgärung. Saller Walter) Österr. Weinzeitung, 1953, **8**, № 4, 20 (нем.) См. РЖХим, 1953, 9879.

5572. **Метод непрерывного брожения в первичном виноделии.** Карагиоз (Метода ферментэрий неынтреруте ын винэритул примар. Карагиоз Б. С.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1954, № 5, 53; Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовеи, 1954, № 5, 56 (молд.)

Установка состоит из системы сообщающихся бродильных чанов (5—8). Сульфитированное сусло поступает в систему из напорного чана. Для привыкания сусла и дрожжей к повышенной дозе SO_2 и для энергичного брожения перед накачиванием сусла в напорный чан в него ежедневно вводят до 2% дрожжей из 3-го и 4-го чанов. Углекислота брожения отводится по трубам. Температурный режим устанавливать и поддерживать нетрудно. Вина получаются хорошего качества, прозрачные, стойкие при хранении. Н. П.

5573. **Уход за молодым вином.** Ренчлер (Die Behandlung der Jungweine. Rentschler H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1954, **63**, № 24, 497—499 (нем.)

Для предохранения от побурения молодое вино, полученное из винограда, пораженного «благородной гнилью», необходимо хранить в полных бочках, а при склонности к побурению — сульфитировать. При здоровом винограде и соблюдении условий санитарии молодое вино следует снимать с дрожжей возможно скорее. В противном случае вино выдерживается на дрожжах 4—6 недель до завершения биологич. процесса превращения яблочной к-ты в молочную. Сульфитирование молодого вина тормозит этот процесс, нагревание же до 14—18° и прибавление углекислого кальция ускоряет его. Прибавление углекислого кальция необходимо при титруемой кислотности молодого вина выше 8,5%. В дальнейшем состояние молодого вина периодически проверяется дегустацией. Н. П.

5574. **Десульфитация вина.** Кильхёфер (Die Verminderung der schwefligen Säure im Wein. Kielhöfer E.), Dtsch. Weinbau, 1954, **9**, № 10, 259—262 (нем.)

Десульфитация вина возможна испарением сернистой к-ты или окислением ее в серную. Испарение имеет место лишь в жарких странах. Для десульфитации сильно закуренного с осени сусла применяется способ десульфитации пропусканием пара и других газов с одновременным нагреванием. Для десульфитации вина применимы лишь воздух и кислород. Пропускание воздуха при т-ре подвала не дает хороших результатов из-за незначительной растворимости кислорода воздуха в вине. При пропускании чистого кислорода его растворимость увеличивается в 5 раз. При такой обработке в течение нескольких месяцев содержание SO_2 может быть уменьшено более чем на 100 *мг/л*. При опытной обработке теплом с продуванием воздуха уже через 3 недели содержание свободной SO_2 снижалось с 120 до 46 *мг/л*, а общей — с 297 *мг/л* до 210 *мг/л*. С установлением равновесия между содержанием свободной и связанной SO_2 десульфитация прекращалась. В этих опытах сколько-нибудь заметного снижения органолептич. свойств вина не наблюдалось. Н. П.

5575. **Холод и вино.** Конье (Le froid et le vin. Cognet R.), Monit. vinic., 1953, **98**, № 99,2 (франц.)

Обработкой вина холодом с соблюдением необходимых условий, его можно своевременно освободить от излишка таких в-в, которые иначе могут потом выпасть в осадок в бутылках. Обработка вина холодом наиболее эффективна в применении ее сразу же по окончании брожения сусла. Предварительная аэрация содействует лучшему осветлению. При большем содержании пектиновых и альбуминовых в-в требуется более сильное и более продолжительное охлаждение, за исключением мало кислотных и купажных вин. До охлаждения или одновременно с ним следует производить оклейку. Если за обработкой холодом следует даже незначительная тепловая обработка, вино предварительно нужно слить с осадка или профильтровать, или провести обе эти операции. Н. П.

5576. **Химическое определение монобромуксусной кислоты в сусле, плодовом соке, пиве или вине.** Хансен (Chemische bestimmung von monobromessigsäure in most, obstsaft, bier oder wein. Hansen Albert), Z. analyt. Chem., 1954, **143**, № 1, 17—21 (нем.)

Предлагается метод качеств. и колич. определения монобромуксусной к-ты в соках, пиве и вине. Метод состоит в переводе брома монобромуксусной к-ты в бромид калия, в котором ион брома качественно определяется цветной р-цией с флюоресцином и количественно иодометрически. О. З.

5577. **Исследование горьких компонентов яблочного вина и яблочной водки (I). Нахождение и фотометрическое определение горьких компонентов.** Маки (林檎酒及び林檎ブランデーの苦味成分に關する研究（第1報）. 苦味成分の檢出及び定量. 槇光章), **醱酵工學雜誌**, Хакко когаку дзасси J. Ferment Technol., 1953, **31**, № 10, 424—427 (япон.; резюме англ.)

Методом хроматографии на бумаге установлено, что одним из горьких компонентов яблочного вина и водки является тирозол. Фотометрич. методом в продажном яблочном вине найдено 22 *мг* % тирозола. Н. П.

5578. **Определение возраста вина с помощью трития.** Хеннинг (Bestimmung des Alters eines Weines mit Hilfe von Tritium. Hennig K.), Dtsch. Weinbau, 1954, **9**, № 22, 678 (нем.)

Определение возраста вина по времени полураспада трития (изотопа водорода), содержащегося в вине, вследствие попадания его в виноград с дождевой водой, в которой он образуется под влиянием космич. лучей.

По мнению автора, этот метод является трудоемким и не дает точных данных. О. З.

5579. **Простой и удобный метод определения яблочно-молочного брожения в винах. Риберо-Гайон** (Méthode simple et expressive de caractérisation de la fermentation malolactique des vins. Ribéreau-Gayon Pascal). Progr. agric. et vitic., 1954, **141**, № 23—24, 358—361 (франц.)

Завершение процесса яблочно-молочного брожения, имеющее большое значение для произ-ва и хранения качеств. вин, доказывается отсутствием в вине яблочной к-ты, что наиболее удобно и достаточно точно определяется методом хроматографии на бумаге. Н. П.

5580. **Определение различных форм кислорода в вине. Кульневич В. Г.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 6, 12—18

Г. Г. Агабальянц с сотрудниками предложил (1952 г.) разграничивать в вине молекулярно растворенный кислород от активного кислорода органич. перекисей и окисных ионов тяжелых металлов. Автором улучшен разработанный ранее П. В. Кочергой метод определения кислорода по индигокармину (см. П. В. Кочерга, Тр. Краснодарского ин-та пищевой пром-сти № 6, 1949.). Сконструирован переносный аппарат для взятия проб и качеств. определения газа в вине. Разработана техника определения и дана ф-ла расчета содержания кислорода в вине. Для определения активного кислорода лучшими индикаторами найдены индигокармин и нейтр. красный. Н. П.

5581. **Опыты в производственных условиях с аферрином, заменяющим желтую кровяную соль. Хенниг** (Großversuche mit Aferrin als Ersatz für Blauschönung Hennig K.), Dtsch. Weinbau, 1954, **9**, № 13, 341—342 (нем.)

При обработке вина в производственных условиях аферрином (инозиттетракальцийтетрафосфат) было установлено, что аферрин удаляет железо из вина. Максим. кол-во железа, которое лишь в отдельных случаях оставалось в вине, не превышало 8 *мг/л*. Предварительные исследования показали, что аферрин безвреден и не влияет отрицательно на органолептич. свойства вина. О. З.

5582. **Новые местные расы дрожжей. Богачов А. А.** (Ноиле расе локале де дрождий. Богачов А. А.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1954, № 4, 48—51; Грединэритул виеритул ши винэритул Молодовеи, 1954, 4, 51—54 (молд.)

Выделены 3 местные расы дрожжей: 1) романешты 46/Б из вина типа портвейн — сильная холодоустойчивая и спиртоустойчивая раса; 2) сульфитная из сильно сульфитированного сусла — устойчивая к SO_2 и к низкой т ре; 3) фетяска из дрожжевого осадка сухого виноматериала — сильная, кислотоустойчивая раса. Приводятся морфологич. описания и отмечается превосходство всех новых рас над контрольной Штейнберг 92 и другими коллекционными расами, как в отношении устойчивости к разным факторам, так и в отношении качества приготовленных на них вин. Н. П.

5583. **Оценка солода. Клебер** (Zur Beurteilung des Malzes. Kleber W., Brauwelt, 1953, № 93, B, 1223—1227 (нем.)

В оценке степени растворения солода по разности экстрактивности тонкого и грубого помола за последние 2 года возникли затруднения, усугубляемые заменой грубого помола с 40% содержания муки на помол с 25% муки. Ошибки вызываются трудностью установки мельниц грубого помола, которые необходимо устанавливать по хорошо растворенному солоду с влажностью 4% ± 0,2, и цветностью 0,20—0,26 иодных единицы. Последние два показателя определяются обычным анализом, а растворение определяется лабораториями по-разному. При помоле с 25% муки расстояние между вальцами настолько увеличивается, что проскакивают целые зерна солода. В дробине было найдено 2—108 целых зерен. Л. Ш.

5584. **Сравнительные исследования влияния системы охлаждения (на холодильной тарелке и отстойном открытом или закрытом чане) на свойства сусла и пива. Клебер** (Comparative examinations as to the influence of coolship and settling tank-open and closed cooling' upon the properties of wort and beer. Kleber Willi), Brewers J. (Chicago), 1953, **109**, № 1, 12—14, 54 (англ.)

Проведены сравнительные варки с закрытым и открытым охлаждением сусла. Анализы показали, что сусло после отстойного чана имело лучшие показатели по отделению свернувшихся белковых в-в, изменению цвета и содержанию горьких в-в хмеля. Брожение при закрытом охлаждении продолжалось на одни сутки дольше. Собранные дрожжи после брожения были более светлые и менее загрязнены хлопьями белка. При дегустации лучшую оценку по компактности пены, по вкусу и горечи получило пиво из сусла закрытого охлаждения. Л. Ш.

5585. **Кремнефтористоводородная кислота, как дезинфицирующее средство в бродильной промышленности. Штадельман** (Kieselfluorwasserstoffsäure als Desinfektionsmittel im Gärungsgewerbe. Stadelmann E.), Brauwelt, 1954, B, № 30, 424—425 (нем.)

Предлагается кислое, жидкое дезинфицирующее средство, основанное на кремнефтористоводородной к-те. Исходный концентрат его должен храниться в деревянной посуде. Рабочий р-р (обычно 1—2%) при правильном использовании может употребляться 20 раз. Незначительное ослабление его активности может происходить за счет разбавления и соприкосновения с металлами. Для предотвращения коррозии металлов к дезинфицирующему средству добавляют антикоррозийные в-ва. При регулярном воздействии конц. р-ра на оштукатуренные сухие стены производственных помещений на них образуется твердый слой, дающий длительную защиту от инфекции и плесени. Для обеспечения глубинного воздействия дезинфектора к нему добавляют поверхностноактивные вещества. В. П.

5586 П. **Процесс производства дрожжей из соединений, содержащих пентозу. Бернхауэр** (Process of producing yeast from pentose-containing compaunds. Bernhauer Konrad) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A-G]. Пат. США 2689827, 4.01.55

Процесс выращивания дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в среде пентозы состоит в том, что в содержащую пентозы, значительно свободную от гексозов среду, в которую вводятся дрожжи, добавляют пищевую соль. Эта среда, с содержащимися в ней дрожжами, в течение нескольких часов подвергается усиленной аэрации и, таким образом, дрожжи приобретают способность использовать пентозы как источник углеводов. М. Р.

5587 П. **Метод получения уксуса брожением** (Verfahren zur Herstellung von Gärungsessig) [Fa. Heinrich Frings]. Пат. ГФР 898134, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3356 (нем.)]

Способ получения уксуса брожением, при котором опорным материалом для уксусных бактерий являются помещенные в камеру древесные опилки, через которые снизу энергично продувается воздух. Затор, содержащий этиловый спирт, разбрызгивается сверху. В. Л.

5588 П. **Сидр. Ахо** (Cider. Aho Kamenosuke). Япон. пат. 3198, 7.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8478 (англ.)]

30%-ный водн. р-р ректификованного спирта смешивается с 0,008% $KMnO_4$ и 0,008% активированного

угля и в течение 15 мин. подвергается действию электрич. импульса с частотой в 17—100 *Мгц*, затем фильтруется для удаления нежелательных запахов. К фильтрату добавляют яблочный сок до содержания спирта 14%, еще раз подвергают действию электрич. импульса в течение 20 мин., затем стерилизуют. М. Р.

См. **также**: 3015; 1835—1837Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

5589. **Расход тепла на испарение влаги из зерна.** Джонсон, Дейл (Heat required to vaporize moisture. Johnson H. K., Dale A. C.), Agric. Engng, 1954, **35**, № 10, 705—709, 714 (англ.)
Исследованиями установлено, что уд. расход тепла на испарение влаги из пшеницы и зерна кукурузы больше, чем на испарение свободной воды, и в основном зависит от конечной влажности зерна и в малой степени от т-ры сушки и первоначальной влажности. При сушке пшеницы и зерна кукурузы до 14% влажности уд. расход составляет от 1,00 до 1,06 кол-ва тепла на испарение воды. При сушке до меньшей влажности уд. расход тепла увеличивается и при доведении влажности зерна до 10% в 1,20 больше, чем на испарение свободной воды. Приведены теоретич. основы и методика исследования, описание и схема примененной при исследовании аппаратуры. Г. К.

5590. **О развитии химии зерна в XX в., в частности в Западной Европе.** Ле (Betrachtungen über die Entwicklung der Getreidechemie im zwanzigsten Jahrhundert, insbesondere in Westeuropa. Lee J. van der), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 11, 169—172 (нем.)
Обзор развития химии зерна за последние 50 лет в связи с изменениями экономич. положения в различных странах Западной Европы. Приведены фотоснимки сортов и типов хлеба, а также статистич. данные о произ-ве и потреблении злаков по странам. А. У.

5591. **Основные сведения о муке.** Зенкер (Fundamental facts about flour. Zenker John J.), Baking Ind., 1954, **102**, № 1282, 46—48 (англ.)
Описывается развитие мукомолья от доисторич. времен до наших дней. Приводятся типы муки, вырабатываемые для макаронной, хлебопекарной и кондитерской пром-стей, в зависимости от сорта пшеницы и содержания клейковины. Даются основная характеристика сортов и качества хлебопекарной муки и рекомендации муки различного качества для отдельных видов изделий, как-то: тортов, пирогов, печенья. В. Б.

5592. **Причины дефектов, наблюдаемых в тесте и в хлебе.** Гине (Origines des défauts observés sur les pâtes et les pains. Guinet R.), Meunerie franç., 1954, № 97, 26—32 (франц.)
Перечисляются дефекты теста и хлеба и указываются все возможные причины их появления, зависящие как от свойств муки, так и от ведения технологич. процесса. Изложенное сведено в таблицу-график. А. У.

5593. **Свойства и особенности простого берлинского хлеба.** Орловский (Charakter und Eigenart des Berliner Landbrotes. Orlowski K.), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 11, 179—180 (нем.)
Дана общая характеристика берлинского хлеба и приведены некоторые краткие данные о методах его изготовления. Подчеркивается значение коркообразования, которое с 22,1% доходит до 30,4% при толщине 3—6 *мм*. Приведены фотоснимки. А. У.

5594. **Изготовление мелких булочных изделий.** Бансбах (Fragen der Kleingebäckherstellung. Bansbach J.), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 11, 180—181 (нем.)
Применительно к немецким условиям даются практич. указания для изготовления мелких изделий (весом ниже 100 *г* с содержанием жиров и сахара не выше 10%) по разделам: исходный материал, улучшители, хлебопекарная проба, жиры, дрожжесоляные р-ры, приготовление теста. Подчеркивается значение интенсивного замеса; повышенные т-ры увеличивают объем и выход готовой продукции, но отрицательно влияют на качество и т. п. А. У.

5595. **Применение отхода — сывороточного белка в хлебопечении для повышения питательной ценности хлебо-булочных изделий.** Янковский, Суяк (Zastosowanie odpadkowego białka serwatkowego w piekarstwie w celu podniesienia wartości odżywczej pieczywa. Jankowski S., Sujak S.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 3, 105—108 (польск.)
Исследована возможность применения в хлебопечении сывороточного белка и полактозной мелассы — отходов при получении лактозы из сыворотки. Установлено, что хлеб с этими добавками не уступает по качеству как обыкновенному хлебу, так и выпеченному с добавкой сыворотки. Выход, пористость, устойчивость против черствения лучшие, чем у хлеба, выпеченного без добавок. Особенно значительным является обогащение хлеба Са с доведением до нормы отношения Са : Р. Обогащение другими ценными элементами, особенно лизином и рибофлавином, недостаточно. Требуется исследовать усвояемость такого хлеба. Л. Ш.

5596. **Контрольное приспособление к лабораторным мешалкам, исключающее возможные ошибки при проведении исследований.** Бейдер, Кимбалл, Харрел (Program control attachment for mixers eliminating human errors. Baeder Helen, Kimball Mary, Harrel C. G.), Cereal Chem., 1954, **31**, № 6, 483—488
Описано контрольное приспособление к лабор. мешалкам, исключающее возможные ошибки при определении скорости вращения лопастей и продолжительности сбивания теста для пирожных при заданной рецептуре и ускоряющее проведение таких определений. Даны фотографии мешалки с приспособлениями. Г. К.

5597. **Теоретическое и практическое рассмотрение схем тестозакаточных машин.** Бостон (Theoretical and practical considerations of moulder designs. Boston J. Albert), Baker's Digest, 1953, **27**, № 2, 29—32 (англ.)
Рассмотрены и оценены технологич. схемы закаточных машин с предварительной раскаткой («роспуск») кусков пшеничного теста четырех типов. Приведены схемы этих закаток, подачи кусков теста с конвейера для предварительной расстойки в закатку и загрузки закатанных изделий в формы для выпечки. Г. К.

5598. **Потемнение консервированного белого хлеба при хранении.** Ларсен, Кох, Мак-Маллен (The browning of canned bread crumb. Larsen R. A., Koch R. B., McMullen J. J.), Food Technol., 1954, **8**, № 8, 355—357 (англ.)
Мякиш белого хлеба, консервированного в жестяных банках, при хранении в течение нескольких месяцев темнеет. Исследованиями установлено, что потемнение происходит в результате р-ции сахаров с белковыми в-вами. Исключение сахара из рецептуры теста значительно замедлило р-цию, но полностью ее не устранило по всей очевидности ввиду того, что тесто содержит соединения, которые под действием ферментов теста превращаются в сахара. М. Р.

5599. **Рецептуры и производственные методы приготовления конфет с тертым миндалем.** Ричмонд

XUM

(Formulas and manufacturing methods for candies made with almond paste. Richmond Walter), Manufact. Confectioner, 1954, 34, № 2, 55—56, 58 (англ.)

Даны 7 рецептур и способы приготовления конфет с тертым миндалем или другими орехами типа заварного марципана, также из помадно-миндальной массы и др. К каждой рецептуре даются описание способа приготовления конфетной массы (варка сиропа отдельно и смешивание его с тертым миндалем) и метод ее формования. Кроме того, описаны группы конфет из помадно-миндальной массы с различными отдушками. Для каждой группы рекомендуются форма и размер отдельных конфет, вид глазури (шоколадная, шоколадная с молоком, помадная и др.) и упаковка. Т. Е.

5600. **Показатели масла какао и методы их определения. Кнапп, Шетти** (Die Kakaobutter-Kennzahlen und deren Bestimmungsmethoden. Knapp A., Schetty O.), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 2, 42—46, 48—54 (нем.; франц.)

Описаны методы определения следующих показателей масла какао: т-ры плавления (по Хинтону и Финке, с приложением схем приборов), коэфф. рефракции, уд. веса, кислотного числа и коэфф. омыления, эфирного числа, кол-ва неомыляемых, ИЧ (по Ганусу и по Кауфману), чисел Рейхерта-Мейссля и Поленске, полумикромаслянокислотного числа, полумикрообщего числа низкомолекулярных к-т и полумикроостаточного числа низкомолекулярных к-т. Описанию методов предшествуют определение каждого показателя и перечень необходимых реактивов и посуды. М. А.

5601. **Применение инфракрасных лучей в кондитерской промышленности. Равас** (Az infravörös hőközlés alkalmazhatósága az édesiparban. Ravasz László), Édesipar, 1955, jan., 7—12 (венг.)

Испытан способ определения влажности с нагреванием ИК-лучами в течение 1 часа. Обзор литературных данных о применении ИК-облучения в кондитерской промышленности. Г. Ю.

5602. **Методы и меры достижения лучшей сохраняемости изделий с кремовой помадной начинкой и других конфет. Либиг** (Méthodes et procédés destinés à augmenter la conservation des articles à intérieur crème ou fondant, et des sucreries. Liebig A. Walter), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 3, 94, 96—97 (франц.); 97—99 (нем.)

Пралиновые изделия с течением времени подвергаются прогорканию, карамель и конфеты становятся липкими или закристаллизовываются. Применяемые в целях увеличения сохраняемости изделий практические меры, как добавление сорбита, альгината, дражировка, завертка или упаковка в непроницаемую тару, покрытие влагонепроницаемым слоем и др., не являются решением вопроса. Предлагаются некоторые организационные мероприятия для стимулирования изысканий способа выработки стойких в хранении кондитерских изделий. В. К.

5603. **Контроль глянца глазури на твердом жире. Аликонис** (The control of gloss on hard butter coatings. Alikonis Justin J.), Manufact. Confectioner, 1954, 34, № 6, 76—82 (англ.)

Употребление твердого (гидрированного) жира для глазури создает трудности для сохранения глянца в изделиях. Рассмотрены методы, способствующие сохранению хорошего глянца при предварительной обработке глазури, ее темперировании, охлаждении и хранении глазированных конфет. Изменение глянца сильно зависит от условий добавления к глазури лецитина и других разжижителей и их свойств. Найдено, что тонкая прозрачная бумага и целлофан способствуют сохранению глянца. Л. В.

5604. **Испытание метода ускоренного сбраживания «мисо» (соевого соуса) при добавлении молочной и янтарной кислот. Мацумото, Окуда** (乳酸及琥珀酸添加の味噌速醸試験. 松本憲次, 奥田眞澄), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1953, 48, № 1, 29—33 (япон.)

5605. **Вакуумный метод охлаждения овощей. Уэбб** (Vegetable cooling by the vacuum method process. Webb Wells A.), Industr. Refrig., 1954, 126, № 5, 15—18 (англ.)

Для салата в США широко применяется охлаждение, вызываемое испарением в вакууме. Разработана спец. вентилируемая тара из теплоизолирующего картона, в которую салат упаковывается перед охлаждением. Выгрузка доставляемых ящиков из автомобилей и их загрузка в вакуум-камеру осуществляются спец. механизмами и тележками с автоматич. подъемником. Контроль т-ры охлаждаемого продукта автоматизирован. Г. Н.

5606. **Хранение овощей, охлаждаемых льдом. Остерл, Фосетт** (Channel icing for vegetables. Osterle Eric C., Fawcett K. I.), Industr. Refrig., 1954, 126, № 5, 19—23 (англ.)

Для сохранения на витрине свежих овощей рекомендуется размещать их в ящиках с сетчатым дном, располагая между ними сетки со льдом. Размер сеток — ширина 76 *мм*, глубина 178 *мм*, длина 580 *мм*. Воздух, охлажденный и увлажненный вследствие таяния льда, циркулирует под фальшивым дном ящика и, направляясь вверх, охлаждает овощи. Этот способ обеспечивает сохранение высокого качества овощей в течение 72 час. и более. Т-ра охлаждения овощей 4—8°. Г. Н.

5607. **Применение системы гидравлических транспортеров в линии консервирования бобовых.**— (Processing beans by hydraulic system.—), Canner, 1954, 118, № 24, 18—20 (англ.)

Описание технологич. процесса переработки на американском з-де, выпускающем консервированные и замороженные бобы и горошек, на котором передача сырья с одной производственной операции на другую осуществляется по трубопроводам с водой, подаваемой под давлением. Этим достигается повышение к. п. д. линии и снижение отходов в результате устранения механич. повреждений овощей в процессе их переброски. М. Г.

5608. **Исследовательские работы в области пищевой промышленности. Кидд** (The work of the food investigation organisation, D. S. I. R. Kidd Franklin), Chemistry and Industry, 1953, № 28, 672—677 (англ.)

Обзор деятельности государственных научно-исследовательских учреждений Англии за 1952 г. по вопросам холодильного и газового хранения плодов и овощей, улучшения методов переработки рыбопродуктов, разработки методов использования китового мяса в пищевых целях и пр. Т. С.

5609. **Удлинение сроков хранения плодов манго путем покрытия их слоем парафина. Бос, Басу** (Studies on the use of coating for extension of storage life of fresh fajli mango. Bose A. N., Basu G.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 4, 424—428 (англ.)

Проведенными исследованиями установлена возможность регулирования интенсивности дыхания скоропортящихся плодов манго при хранении путем покрытия их слоем парафина. Собранные в нормальной стадии зрелости плоды (Бенгалия) погружали на 10 сек. в расплавленный парафин при 80° или в 50%-ный р-р парафина в петр. эфире и подвергали хранению при 13° и 90% относительной влажности вместе с контроль-

ными (необработанными плодами) образцами. Обработанные плоды сохранились в хорошем состоянии в течение 42 дней; контрольные образцы загнили через 14 дней. Приведены 4 таблицы с данными по изменениям интенсивности дыхания, потере в весе и по наружному виду обработанных и контрольных плодов в процессе опытного хранения. Процесс дозревания обработанных плодов при вышеуказанных условиях хранения протекал нормально. М. Р.

5610. **Затруднения при переработке плодов на соки.** Бруннер (Störungen und deren Ursache bei der Verarbeitung von Mostobst. Brunner H s.), Schweiz. Z.Obst-und Weinbau, 1954, **63**, № 25, 515—516 (нем.)

Описываются недостатки оборудования и приемов применяемых при переработке плодов на соки и возможности их устранения. Н. П.

5611. **Консервирование ананасного сока.** Сил (Pineapple juice canning. Seale P. E.), Food Manufacture, 1955 **30**, № 3, 111—112, 118 (англ.)

Описан применяемый на Гавайских островах и в Австралии технологич. процесс произ-ва ананасного сока из отходов плодов ананасов, получающихся при их консервировании. Выпускаются соки: неосветленный со взвешенными частицами мякоти (15—18%), типа «сквош», и осветленный с осадком менее 1%. Для получения второго вида продукта отжатый сок нагревают до 60—66° с целью инактивации фермента бромелина, пропускают через вибрационное сито, в результате чего кол-во осадка снижается с 18 до 6%, и подвергают центрифугированию, затем сок пропускают через трубчатый пастеризатор, в котором сок нагревается до 85°, и разливают в горячем виде в банки, закатывают и охлаждают до 44° холодными струями воды. При пастеризации инактивируется второй фермент — пектиназа. М. Р.

5612. **Прогресс в области автоматического контроля производства консервов.** Вальтер (Progress of automatic control in food canning. Walter Leo), Austral. Food Manufact., 1955, **24**, № 7, 20—22 (англ.)

Приводятся схемы и описание систем автоматич. контроля работы ряда машин консервированного произ-ва (водяной эксгаустер, автоклав, наполнительная машина, цилиндрич. водяной бланширователь, бак с охлаждающей водой). М. Р.

5613. **Содержание муравьиной кислоты в фруктах и фруктовых консервах.** Седлачек, Прохазка (Obsah kyseliny mravenčí v ovoci a v ovochých výrobcích. Šedláček B. A. J., Procházka St), Průmysl. potravin, 1954, 5, № 11, 491—493 (чеш.)

В свежих плодах и фруктовых компотах, изготовленных по общепринятой рецептуре в стеклянной и металлич. лакированной таре и хранившихся в течение 3—9 месяцев, определяли содержание муравьиной к-ты. В свежих плодах найдено менее 2,5 *мг* на 100 *г* муравьиной к-ты; в персиках, поступивших из Румынии, 3,34 *мг*. Содержание муравьиной к-ты в консервах мало отличалось от кол-ва ее в свежих фруктах и в большинстве случаев не превышало 4 *мг*. Тара и продолжительность хранения консервов на содержание к-ты существенно не влияли. Е. Ш.

5614. **Химическая очистка плодов и овощей.** Шпреняр (Chemiczne oczyszczanie owoców i warzym. Spreňar O.), Przem., spożywczy, 1955, 9, № 2, 67—70 (польск.; резюме русс., англ.)

Описание новых методов очистки плодов и овощей при помощи р-ров NaOH и HCl с добавлением моющих средств, дающих возможность понизить конц-ию р-ра, т-ру и продолжительность обработки. Предлагаемый хим. метод снижает потери при очистке на 60%, сокращает продолжительность очистки и уменьшает затраты рабочей силы на 90%. Л. Ш.

5615. **Новый метод контроля процесса термической стерилизации продуктов в цилиндрической таре.** Стумбо (New procedures for evaluating thermal processes for foods in cylindrical containers. Stumbo C. R.), Food Technol., 1953, 7, № 8, 309—315 (англ.)

Приведен упрощенный математич. метод расчета прогреваемости консервов в цилиндрич. таре и обсуждается возможность его применения в производственных условиях для расчета режима стерилизации. Т. Е.

5616. **Побочные продукты переработки цитрусовых плодов.** Бейер (Citrus by-products and derivatives—an introductory survey. Baier Willard E.), Food Technol., 1955, 9, № 2, 78—80 (англ.)

Рассматриваются с точки зрения рентабельности их произ-ва основные виды указанных продуктов: эфирные масла (лимонное, апельсинное, и др); пектиновые препараты, в том числе низкометоксильный пектин, получивший широкое применение в диетич. фруктовых продуктах—джемах, желе и пр.; флавоноиды (геспередин, нарингин и др.), используемые в фармацевтич. пром-сти; кормовая цитрусовая меласса и мука; лимонная к-та; цитраты, используемые в хим. пром-сти. Указывается на необходимость тщательного удаления применявшихся для обработки плодов инсектицидов, с учетом новых органич. химикатов, могущих проникать в соковые клетки цитрусовых плодов. М. Р.

5617. **О применении алюминевых банок для фруктовых и овощных консервов.** Адам (Preliminary report on the possible use of aluminium cans for fruit and vegetables. Adam W. B.), Refrig. J., 1953, 6, № 11, 32, 34, 35 (англ.)

Обсуждаются вопросы, связанные с физ., хим. и механич. свойствами алюминия, с точки зрения использования его в плодоовощной консервной пром-сти для изготовления банок (коррозия внутренней и наружной поверхностей банки, деформация банок во время стерилизации под действием внутреннего давления и др.), с указанием практич. решений этих задач. Предварительные результаты опытов, проводящихся в Англии, показали, что алюминиевые банки пригодны для овощных консервов, причем для некоторых видов (горошек, спаржа) даже без лакировки. Для банок с фруктовыми консервами необходима лакировка внутренней поверхности банок с нанесением дополнительной фосфатхроматфтористой пленки, повышающей адгезию лакового покрытия к основному металлу. М. Р.

5618. **Безалкогольные напитки, содержащие кофеин. Сообщение I. Постановления пищевого законодательства западноевропейских стран относительно допустимых норм содержания кофеина и фосфорной кислоты.** Хамман (Coffeinhaltige Erfrischungsgetränke. I. Mitteilung. Die lebensmittelrechtliche Beurteilung in westeuropäischen Ländern, besonders hinsichtlich des Coffein-und Phosphorsäuregehalts. Hamman Volker), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1953, **96**, № 4, 253—263 (нем.)

Обзор существующих постановлений относительно допустимых норм содержания кофеина и фосфорной к-ты в безалкогольных напитках, принятых в западноевропейских странах. В большинстве стран содержание кофеина и фосфорной к-ты в безалкогольных напитках не нормируется. Наивысшая допустимая норма содержания кофеина 30 *мг*/100*мл* принята во Франции и Западной Германии. Наиболее низкая норма 5 *мг*/ /100 *мл* принята в Финляндии. В Австрии добавление фосфорной к-ты в безалкогольных напитках не допускается. Т. С.

5619. **Термоустойчивость штаммов бактерий, встречающихся наиболее часто в порченых мясных кон-**

сервах. Михальская (Termoodporność szczepów bakterii najczęściej spotykanych w zepsutych konservach mięsnych. Michalska I.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, 8, № 1, 16—21 (польск.)

В мясном гуляше термоустойчивость при 65° штаммов *Saraina flava* ~10 мин., *Micrococcus conglomeratus*, *M. candidus*, *M. luteus* ~40 мин., спор *Bac. subtilis* ~30 мин. при 120°, *Clostridium sporogenes* ~20 мин. при 110°, *Cl. lento-putrescens* ~10 мин. при 115°, в физиолог. р-ре NaCl и фосфорном буфере термоустойчивость большинства штаммов выше чем в натуральной питательной среде. Л. П.

5620. Рыбная ловля и замораживание рыбы в Норвегии. Лоренцен (La pesca in Norvegia e la refrigerazione. Lorentzen Iorgen), Freddo, 1954, 8, № 5, 3—9 (итал.); 9—12 (англ.)

В Норвегии вылавливается ежегодно до 1 млн. *т* сельди, до 250 000 *т* трески, 10 000 *т* макрели, тунца и т. д. При ловле, для хранения рыбы требуются холодильники, которые в последнее время переходят на искусств. охлаждение. Описано устройство нового холодильника, имеющего площадь 800 $м^2$ (в том числе 600 $м^2$ холодильных цехов) и дающего в сутки 20 *т* мороженой рыбы и 100 *т* льда. Холодильник работает с аммиачным охлаждением и $CaCl_2$-рассолом, особое внимание обращено на термич. изоляцию помещений и на автоматизацию управления холодильной системой. З. Б.

5621. Физические методы консервирования в рыбной промышленности. Джейсон (Fish preservation and physics. Jason A. C.), Research, 1954, 7, № 1, 10—18 (англ.)

Обзор физ. методов консервирования рыбы и приборов, применяемых для контроля технологич. процессов, копчения, сушки, засолки, замораживания и электронной стерилизации рыбы. Рассматриваются пути создания более совершенной аппаратуры, стандартизации и усовершенствования технологии с целью получения высококачественной и однородной по своим свойствам продукции. Г. Н.

5622. Аминокислотный состав общего белка коровьего и буйволиного молока. Венкатесвара Рао, Басу (The essential aimno acid composition of the total proteins and casein of cow and buffalo milk. Venkatesvara Rao R., Basu K. P.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, 12, 20—21 (англ.)

Общий белок коровьего и буйволиного молока характеризуется, соответственно, следующим аминокислотным составом (в % от общего белка): триптофан 1,18 и 1,48; лейцин 8,57 и 8,34; изолейцин 3,85 и 3,65; валин 5,67 и 6,29; лизин 6,12 и 9,57; фенилаланин 2,85 и 3,81; метионин 2,44 и 2.54; гистидин 1,86 и 2,16; аргинин 2,17 и 4,74 и треонин 4,40 и 2,49. Определения производились на сухом порошкообразном продукте, полученном в результате осаждения белков из молока избытком 50%-ной трехxлоруксусной к-ты, с последующей промывкой осадка 10%-ной трехxлоруксусной к-той, удалением избытка к-ти и липидов последовательным экстрагированием ацетоном, горячим спиртом, горячим бензолом и эфиром и высушиванием полученного осадка при 105°. В. Н.

5623. Оценка метода Гербера для определения жира. Левовиц (The Gerber fat test method reviewed. Levowitz David), Amer. Milk. Rev. 1954, 16, № 10, 118—119, 153—154 (англ.)

Рассматриваются преимущества метода Гербера перед методом Бэбкок, основными из которых являются: применение приборов (бутирометров) с широким горлом, что исключает потери жидкостей при наполнении, отмеривается всегда определенное кол-во реактивов с помощью автоматич. приборов; не требуется дополнительное приливание горячей воды; приборы закрываются пробками, что позволяет производить быстрое механизированное встряхивание; проводится только одно центрифугирование против 3-кратного по методу Бэбкок. Плоская шкала бутирометра позволяет делать отсчет с точностью до 0,05%. Н. Б.

5624. О действии разных способов нагревания на микрофлору молока. Кундрат (Über die Keimauslese in Milch bei den verschiedennen Erhitzungsverfahren. Kundrat Walther), Milchwissenschaft, 1955, 10, № 3, 79—84 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Обзор работ, относящихся к микрофлоре пастеризованного различными способами молока. Основное внимание в статье уделяется разным видам патогенных и терморезистентных микроорганизмов. Библ. 155 назв. Г. Т.

5625. Условия нагревания молока в бутылках. Кросли (Heat treatment of milk within the bottle. Crossley E. L.), Roy Sanit. Inst. J., 1954, 74, № 5, 307—316 (англ.)

Нагревание и охлаждение молока непосредственно в бутылках с гигиенич. точки зрения является эффективным методом обработки молока. При этом молоко вначале нагревается до ~64° и поступает тотчас же в разливочную машину, где разливается в горячие бутылки непосредственно после их мойки. Затем бутылки выдерживаются 30 мин. при 63°, проходя через изолированную комнату с нагретым воздухом с контролируемой т-рой. Далее их пропускают через два охлаждаемых резервуара. В первом т-ра молока за 15 мин. снижается до 38° и во втором за 25 мин. с 38 до 10°. Преимущества процесса пастеризации молока в бутылках: устранение возможности послепастеризационного бактериологич. загрязнения молока; сохранение качества молока более длительное время по сравнению с молоком обычной пастеризации; процесс полностью герметизирован. К недостаткам относятся: необходимость значительно больших производственных помещений; затрата большого кол-ва воды для охлаждения; необходимость иметь бутылки несколько большей емкости, чем стандартные. Приводятся новые сведения, связанные с вопросами пастеризации молока, а также высказывания отдельных авторов по обсуждаемой теме. Л. К.

5626. Молоко с добавлением вкусовых веществ. Лоренс, Понт (Flavoured milk. Lawrence A. J., Pont E. G.), Austral. J. Dairy, Technol., 1954, 9, № 4, 165—168 (англ.)

Для выработки шоколадного молока смесь порошка какао и сахара вносится в нагретые до 71° сливки, частично или полностью обезжиренное молоко из расчета содержания 0,93—1,5% какао и 5—8% сахара в готовом продукте. Отстаивание сливок предупреждается гомогенизацией, а седиментация частиц какао — добавлением крахмала, желатины, обезжиренного сухого молока, но лучше всего — 1— 2% альгината натрия. Приготовление фруктового молока сводится к получению и сгущению сока или спиртовой вытяжки из фруктов (ежевики, малины, апельсинов, бананов и др.) и добавлению их в молоко в виде смеси с сахарным сиропом. Соки малины, ежевики и бананов окрашивают молоко и сливки; фруктовые вытяжки иногда содержат синтетич. в-ва, усиливающие вкус, запах и окраску, а также консервируются бензойной к-той. Г. Т.

5627. Изготовление эталонов микроскопических препаратов сухого молока. Чарлетт (Standard microscopical preparations of milk powders. Charlett S. M.), Dairy Inds, 1955, 20, № 1, 44 (англ.)

Описывается новый метод изготовления эталонов микроскопич. препаратов сухого молока. Для этого

малое кол-во продукта смешивается с равным кол-вом спец. цемента «Дурофикс», смесь быстро размазывается по поверхности предметного стеклышка После схватывания часть смеси (поверхность ~ 10 *мм²*) переносится на второе предметное стекло, где она тщательно смешивается с вчетверо большим объемным кол-вом Дурофикса. Препарат накрывается покровным стеклом, на которое помещается небольшая гирька, и ставится для просушки в теплое сухое помещение. Затем он покрывается с краев черным лаком и этикетируется. Высокий показатель рефракции и оптич. чистота Дурофикса обеспечивают возможность хорошей дифференциации, тем более, что частицы продукта равномерно диспергированы и расположены в основном в одной плоскости. Это, а также большая стойкость препаратов против увлажнения составляют преимущества описанного метода перед практиковавшимся ранее методом изготовления эталонов с применением скипидара. В. Н.

5628. Непрерывный метод изготовления масла. Ришой (A system of continuous buttermaking. Rishoi A. H.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 1, 109—113 (англ.)

Дается краткая история развития непрерывного изготовления масла по методу Черри Буррелл с описанием постепенных усовершенствований технологич. процесса и конструкции аппаратуры. В современном виде процесс заключается в следующем: сливки, нагретые до 18—24°, подаются насосом через фильтр в дестабилизатор, где под воздействием лопастей центробежного насоса в эмульсию включается воздух и происходит ее дестабилизация. Дестабилизованные сливки доводятся в центробежном подогревателе до 51,5—65,5°, сепарируются с получением высокожирных сливок (88—92% жира), пастеризуются в вакреаторе, нормализуются, охлаждаются и обрабатываются в специальном 2-камерном охладителе-обработнике. При выходе из текстуратора масло имеет т-ру 4,2—7,7° и может тотчас же поступать в расфасовку или храниться в крупных блоках. В. Н.

5629. Оптимальные расстояния между тарелками в барабанах молочных сепараторов. Липатов Н. Н., Сельхозмашина, 1955, № 3, 10—14

Оптимальные расстояния между тарелками позволяют значительно (на 15—25%) улучшить обезжиривание. Как показали опыты и расчеты, для малых сепараторов они лежат ниже, чем действительная высота шипиков тарелок, а для больших сепараторов наоборот. Приводятся данные по величине оптимальных расстояний для наиболее распространенных марок сепараторов. Изготовление малых сепараторов с тарелками, имеющими оптимальное расстояние, позволит одновременно за счет увеличения числа тарелок улучшить качество обезжиривания и повысить производительность. У больших сепараторов в целях сохранения их производительности потребуется незначительно увеличить высоту барабана, сохранить принятое в настоящее время число тарелок. Подбор оптимальных расстояний между тарелками можно проводить по ф-лам, позволяющим установить определяющие конструктивные факторы, которые обусловливают величину оптимальных расстояний. А. Т.

5630. Сбивание масла в деревянных машинах и машинах из нержавеющей стали и содержание бактерий в масле, полученном в этих машинах. Самуэльсон, Магнуссон (Något om betydelsen av att bearbeta smör i kärnältare av trä och av rostfritt stål med hänsyn till smörets innehåll av mikroorganismer. Samuelsson Ernst-Gunnar, Magnusson Folke), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 29—30, 413—420, 423—425 (швед.)

Источником бактерий в сливочном масле является недостаточно тщательно обмытая рабочая поверхность сбивальных машин как стальных, так и деревянных. Микрофлора масла, изготовленного на деревянных машинах, содержит нередко бактерии группы *Coli* и сбраживающие микроорганизмы, не встречающиеся обычно в масле, изготовленном на машинах из стали. К. Г.

5631. Правильность органолептической оценки масла и его стойкости при хранении. Цывиньский (O prawidłowo ci organoleptycznej oceny masła i przewidywaniu jego trwało ci. Cywiński Tadeusz), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 4, 17—19 (польск.)

В органолептической оценке вкусовых качеств масла отдельными экспертами наблюдаются значительные расхождения. Из 280 проб только 126 получили одинаковую балловую оценку. Для повышения объективности оценки автор рекомендует: 1) проверить квалификацию экспертов; 2) отменить систему премиальной оплаты при отсутствии рекламаций покупателя; 3) пересмотреть систему балловой оценки; 4) установить т-ру помещения и т-ру масла 10—15° и 5) устранить перегрузку эксперта, до нормы 60—70 проб. В польской молочной пром-сти предварительные данные о стойкости масла выводятся на основании балловой оценки и кислотности плазмы. Официально признается, что масло с максим. кислотностью плазмы до 5° по Сокслет-Хенкелю, получившее не менее 43 баллов за вкус и запах, может выдерживать хранение на холодильнике до 9 месяцев. Описываются методы определения стойкости масла по Зайковскому (определение продолжительности индукционного периода окисления жира) и по Кингу (распределение капелек плазмы в масле). В. Н.

5632. Сокращение цикла производства швейцарского сыра. Белоусов О., Молоч. пром-сть, 1955, № [illegible], 25—26

Описывается технология произ-ва швейцарского сыра, при которой сокращаются время вымешивания зерна и длительность второго нагревания, что увеличивает оборачиваемость сырных котлов в два раза и позволяет сократить до минимума наличие в сыре пороков рисунка («рваный») и внешнего вида («вздутый»). Благодаря применению повышенной т-ры воздуха в подвале облегчается дальнейший уход за сыром при созревании и предупреждается возможность образования осповидной плесени. А. Т.

5633. Сыр-мотал (овчинный сыр). Ахундов Д. М., Тр. Азерб. с.-х. ин-та, 1954, **1**, 95—102 (резюме азерб.)

Азербайджанский сыр-мотал (типы: Карабахский, Гянджинский и Лезгинский) готовится путем сквашивания сычужным ферментом овечьего молока при 30—33° за 40—50 мин., измельчения полученного сгустка и удаления отделившейся сыворотки. Сырная масса укладывается в бязевые мешки и прессуется в начале 40—50 мин. с грузом 25—30 *кг*, затем 5—6 час. с грузом 50—60 *кг*. Отпрессованная масса разрезается на куски по 0,4—0,8 *кг* и солится в ящиках или бочках. Соленый сыр хранится 5—6 дней в прохладном помещении, затем плотно укладывается в специально приготовленную овчину (мездровой стороной наружу), завязывается и выдерживается 3—3,5 месяца при 14—18° для созревания. Гянджинский тип сыра-мотал имеет следующий хим. состав (в%): сухих в-в 60,65, в том числе жира 29, 26, белка 21, 87, поваренной соли 4,97; титруемая кислотность — 340,3° и зрелость по Шиловичу — 119,9. В 4—5 образцах было найдено (в %): общего азота 3,4, растворимого 0,819, азота аминокислот и аммиака 0,59. Отмечается, что сыр-мотал вызывает обильное отделение слюны и желудочного сока у человека. Мотал относится к мягким сы-

рам, но глубина распада белков приравнивает его к твердым. Г. Т.

5634. **Хранение сыра в Голландии и борьба с поражением его клещем.** Робертсон (Dutch methods of cheese storage with special reference to the prevention of mite infestation. Robertson Phyllis L.), J. Soc. Dairy Technol., 1955, 8, № 1, 41—46 (англ.)

Изучались условия хранения сыра и ухода за ним в центральных кооперативных хранилищах Голландии в связи с тем, что поступающий из Голландии сыр эдамский и гауда в значительно меньшей степени поврежден клещем, чем чеддер из доминионов и заводов метрополии. При ознакомлении с произ-вом сыра на фермах оказалось, что заражение продукции клещем все же имеет место. Не исключается заражение сыра и на з-дах, которые принимают от ферм сыр на ответственное хранение, а через 2—3 недели после изготовления передают в хранилище, где он находится до 9 месяцев. Смазку сыра вазелиновым маслом и очистку его поверхности механич. способом (раз в 10—14 дней), механич. мойку и вощение готового продукта в хранилищах автор считает основными причинами незначительного заражения клещем голландских сыров. Этот вывод подкрепляется еще и тем, что и в голландских сырах и в чеддере обнаружены одни и те же виды клещей (*Tryoglyphus farinae*, *Glycyphagus domesticus*), а также тем, что поверхность чеддера вскоре после выработки недоступна для обработки. В статье даны рисунки внутренних видов завода, хранилища и машин для смазки и чистки, мойки и вощения сыров. Г. Т.

5635. **Определение белка в пище.** Калмыков П. Е., Гигиена и санитария, 1953, № 4, 34—40

Для определения белка пищу гомогенизируют нагреванием с конц. H_2SO_4 и по разбавлении водой в мерной колбе отбирают аликвотную часть жидкости, минерализуют нагреванием с H_2SO_4 и H_2O_2, нейтрализуют и определяют аммиак колориметрически реактивом Несслера. В. С.

5636. **Сохранение ароматичности пряностями при их размалывании в порошок.** Гримме (Die Erhaltung der Würzkraft von Gewürzen bei der Feinmahlung. Grimme Glemens), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1953, 97, № 3, 191—193 (нем.)

Показано, что при размалывании пряностей в тонкий порошок вследствие неизбежного нагревания происходит улетучивание эфирных масел в кол-ве от 6 до 28% первоначального содержания. Рекомендуется после предварительного грубого измельчения пряностей добавлять к ним 10—20% спец. порошка «амулина», поглощающего эфирные масла и препятствующего их улетучиванию. Потерь ароматич. в-в почти не происходит. Амулин полностью переваривается, безвреден, имеет следующий хим. состав (в %): вода 9,1, белковые в-ва 11,5, жиры 1,7, растворимые углеводы 76,6, клетчатки 0,4, золы 0,7. Т. С.

5637. **Замечания по вопросу витаминизации кондитерских изделий.** Лось (Uwagi w sprawie witaminizowania wyrobów cukierniczych. Loś W.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 4, 148—151 (польск.; резюме русс., англ.)

Предложены способы обогащения некоторых кондитерских изделий (драже, шоколада и карамели) витамином С, провитамином А и витаминами группы В. В качестве витаминоносителей предложены для витамина С плоды шиповника (драже с концентратом шиповника), для провитамина А (каротина) морковь (шоколад с морковным концентратом) и для витаминов группы В дрожжи, одновременно содержащие витамины А и С (карамель с начинкой с добавлением дрожжей). Приведены данные о содержании этих витаминов после 7 месяцев хранения изделий. Л. Ш.

5638. **Обзор химических материалов, применяющихся в пищевой промышленности.** Каплан (A review of chemicals in food. Kaplan Emanuel), Assoc. Food and Drug Offic., 1953, 17, № 3, 102—110 (англ.)

Всего в пищевой пром-сти применяется около 700 химикалий, из которых только 428 являются безусловно безвредными, остальные еще недостаточно проверены. Приводится ряд примеров токсичности химикалиев. Остаток трихлорэтилена в соевых бобах после экстракции масла и дегидрацетовая к-та, применявшаяся для обработки упаковочного материала для защиты от плесневения, переходя в пищевые продукты, оказывают болезнетворное действие. Некоторые заменители сахара являются канцерогенными в-вами, так же как и многие синтетич. красители. Признан вредным кумарин, применявшийся в течение 75 лет. Запрещено применение в хлебопечении моностеарата полиоксиэтилена и улучшителя муки. Г. Н.

5639. **Химические материалы в пищевых продуктах.** Додс (Chemicals in Food. Preservation, control and supervision. Dodds E. C.), Milling, 1953, 121, № 4, 98, 100 (англ.)

Обзор существующих и новейших методов предохранения пищевых продуктов от порчи и развития системы контроля применения химикалиев. Г. Н.

5640. **Повышение качества сушеных пищевых продуктов в результате хранения их в присутствии влагопоглотителя.** Талберт, Хендел, Леголт (Desiccating in the package. Talburt William F., Hendel Carl E, Legault R. R.), Food Engng, 1954, 26, № 4, 79—81, 194, 197 (англ.)

Краткий обзор исследовательских работ, проведенных в США, по применению влагопоглотителей при хранении сушеных продуктов. Приведены таблицы с данными о размерах и интенсивности гидратации различных влагопоглотителей, применяемых для данной цели. Описан стандартный метод определения свойств влагопоглотителей, а также способы укладки их в тару с сушеным продуктом. Библ. 9 назв. М. Р.

5641. **Ферментация яичного белка перед его высушиванием.** Орель (Fermentace vaječného bílku před sušenim. Orel Vitězslav), Brůmysl. potràvin, 1953, 4, № 9, 378—382 (чеш.)

Ферментация (Ф) яичного белка делает его более однородным, что содействует большей равномерности последующей сушки и изменяет содержащиеся в ней редуцирующие сахара, которые играют роль антистабилизаторов белка; благодаря этому после Ф сухой белок при хранении становится более стабильным. В естественных условиях Ф длительна, сухой белок заражен бактериями и имеет неприятный запах. При бактериальной Ф (2—3 суток) лучшие результаты дают культуры *Aerobacter Aerogenes* и *Escherichia Freundii*, но у ферментированного с ними сухого белка имеется заметный посторонний запах. Более совершенна Ф дрожжевыми грибками *Saccharomyces cerevisiae apiculatus* и даже обычными хлебопекарными дрожжами, в кол-ве 1% в виде водн. эмульсии, с добавкой слабых к-т, pH 6,5, т-ра 30°. По окончании сбраживания (качественная проба на отсутствие редуцирующих сахаров, процесс короче, чем с бактериями на 3—10 час.) отфильтровывают от дрожжей. После такой Ф у высушенного белка растворимость и стабильность такие же, как после бактериальной Ф, но содержание микрофлоры миним. и отсутствует посторонний запах. Наиболее прогрессивный способ Ф в присутствии H_2O_2 с 0,05% дезоксигеназы, превращающей глюкозу в глюконовую к-ту; длительность Ф 15 час., pH снижается с 7,5 до 6,5. Сухой белок после

Ф с дезоксигеназой — стерилен, совершенно лишен постороннего запаха и при сушке его получается меньше потерь за счет перевода редуцирующих сахаров в глюконовую к-ту, тогда как при Ф с бактериями или дрожжами большая часть редуцирующих сахаров превращается в CO_2 и H_2O. Л. П.

5642. **Выработка порошка из мороженых яиц. Комлев А.,** Мясная индустрия, 1955, № 2, 56

Разработана, немного отличающаяся от обычной, технологич. схема получения порошка из мороженых яиц. В 1954 г. подвергнуто такой переработке 900 000 мороженых яиц. Получен продукт, полностью удовлетворяющий требованиям стандарта. Л. Ш.

5643 П. **Смесь для кексов. Отаки** (Cake mix. Ohtaki Shinshiro). Япон. пат. 685, 9,02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14039 (англ.)]

Смесь для кексов состоит (в *г*) из: муки 600, сахара 240, жира в порошке 200, соли 15, химразрыхлителей 6. Жир в порошке готовят путем эмульгирования (при 60°) 27 *кг* гидрированного жира с т. пл. 40° с 72 *кг* снятого молока и 1 *кг* лецитина и сушки распылением в камере при 110—120°. Ф. Г.

5644 П. **Жевательная резина и процесс ее изготовления. Каннинг, Каннинг** (Chewing gum and process of making the same. Canning Franklin V., Canning Paul M.). Канад. пат. 501192, 30.03.54

Входящие в состав жевательной резины нетоксичные перекиси щел.-зем. металлов (в частности, перекись кальция) предварительно тщательно смешиваются с гидрогенизированным жиром, остающимся твердым при повышенной т-ре, и затем добавляются в основную смесь. Перекиси перестают быть устойчивыми при смачивании. В. К.

5645 П. **Получение кверцетина из шелухи лука. Куродо** (Quercetin from onion peelings. Kuroda Senriki). Япон. пат. 6649, 23.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12184 (англ.)]

Шелуха лука обрабатывается $C_2H_5OCOCH_3$, CH_3OH или $(CH_3)_2CO$, полученный экстракт промывается водой, затем $CHCl_3$ или C_6H_6 для удаления воска и затем концентрируется для получения кверцетина. М. Р.

5646 П. **Процесс производства сгущенного фруктового сока с сахаром. Джонсон, Хансен** (Preparation of sweetened fruit juice concentrate. Johnson Rom T., Hansen Elwood F.) [C and C Super Corp.]. Пат. США 2701771, 8.02. 55

Процесс произ-ва состоит из получения сока из плодов, удаления из него кислорода и подачи его (одновременно с непрерывной подачей сахарного сиропа и смешивания с ним) на выпарную установку, работающую под вакуумом, в которой сгущение происходит при т-ре ниже точки кипения воды. Все стадии процесса осуществляются в непрерывном потоке. После сгущения сок пастеризуется и расфасовывается. Дана схема технологич. процесса. М. Р.

5647 П. **Молочный продукт, обогащенный витаминами. Хосоки, Сунадзава** (Milk product fortified with vitamins. Hosoki Noboru, Sunazawa Kiichiro). Япон. пат. 1528, 23.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1239 (англ.)]

После сепарирования сливки подвергаются УФ-облучению, а в обезжиренное молоко вводится культура *Eremothecium ashbii*. Оба продукта эмульгируются и смешиваются с жидкостью, полученной из культуры *Eremothecium ashbii*, патокой, моно- или дисахаридом, альгинатом Na и 2-метил-1,4-нафтохиноном и сгущается под вакуумом. В. Н.

5648 П. **Метод изготовления плавленного сыра. Мозиман** (Procéd'e de fabrication de fromage fondu. Mosimann Walter) [Fermantata A.-G.]. Франц. пат. 1026834, 5.05.53 [Lait, 1954, 34, № 335—336, 330 (франц.)]

Патентуется метод приготовления массы, добавляемой к плавленому сыру для повышения его вкусовых качеств. Сыворотка, доведенная до pH 3,9—4,1 внесением культуры молочнокислых бактерий, нейтрализуется до pH 5,5—5,8 и вновь сквашивается. Такая процедура повторяется до прекращения кислотообразования. Затем добавляется культура дрожжей для сбраживания содержащегося в массе сахара. После нейтр-ции сыворотка сгущается в 8—10 раз. Готовая масса должна иметь pH 5,1 и не ниже 4,0. Масса в сгущенном виде и по мере надобности добавляется к заранее приготовленному плавленому сыру. В. Н.

5649 П. **Способ выделения растворимого в воде альбумина из сычужной сыворотки. Адам** (Verfahren zur Gewinnung eines wasserlöslichen Albumins aus Labmolke. Adam Alfred) [M. Töpfer G. m. b. H.]. Пат. ГДР 7967, 25. 10. 54

Патентуется способ выделения растворимого в воде альбумина из сычужной сыворотки путем нейтр-ции ее щелочью до pH 7—7,5, нагревания до 100°, охлаждения (примерно до 40°) и доведения уксусной, лимонной или другими органич. к-тами до изоэлектрич. точки pH 5,5—6. Для лучшего воздействия на полученный таким образом продукт пищеварительных ферментов и более легкого всасывания альбумин может быть подвергнут действию молочнокислых бактерий. Г. Т.

5650 П. **Гидролиз казеина. Рейнирс** (Hydrolysis of casein. Reyniers James A.) [Amino Acids, Inc.]. Канад. пат. 506924, 2. 11. 54

Патентуется метод получения водорастворимого гидролизата казеина, обладающего высокой усвояемостью и питательной ценностью. Казеин осаждается из обезжиренного молока при 20° в виде мелких хлопьев с частицами одинакового размера путем добавления к-ты. Из полученного осадка изготовляется подкисленный р-р, который нагревается до образования гидролизата, состоящего в основном из продуктов распада, занимающих место между пептонами и свободными аминокислотами. Полученный гидролизат нейтрализуется с последующим удалением нейтрализующей соли и выпаривается до необходимой сухости. Если осаждать казеин при 10°, то большая его часть при нагревании подкисленного р-ра осадка распадается на полипептиды. В. Н.

См. также: 4247, 1094Бх, 1137Бх, 1777Бх, 1779Бх, 789Бх, 1804Бх, 1838Бх, 1842Бх, 1847—1851Бх, 1980Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

5651. **Механическая деструкция высокомолекулярных веществ. Барамбойм Н. К.,** Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, сб. 4, 104—110

Изучались изменения физ. хим. свойств кератина, подвергнутого механич. деструкции. Измельчали предварительно промытый и обезжиренный конский волос. Продукты деструкции отбирали через 6, 30, 54, 100 и 130 час. размола. В пробах определяли растворимость в воде, в 0,1 н. HCl, 0,1 н. NaOH, адсорбцию кислотных и основных красителей, кислотную и щел. емкость, вязкость в медно-аммиачном р-ре, смачиваемость, содержание цистина, золы и влаги. В результате механич. деструкции в кератине происходит разрыв молекулярных цепочек и образование раство-

римых продуктов. В первую очередь разрушаются поперечные (дисульфидные) связи, причем образующиеся при разрыве хим. группы, возможно, взаимодействуют между собой с образованием новых связей. Разрушение микроструктуры волоса, особенно его поверхностно-гидрофобного чешуйчатого слоя, приводит уже в первый период деструкции к образованию поверхностно-гидрофильных продуктов. И. Э.

5652. **Проблемы консервирования в кожевенной промышленности.** Хаузам (Problèmes de conservation dans l'industrie de la peau brute et du cuir. Hausam W.), Rev. techn. inds. cuir, 1955, 47, № 3, 47-51 (франц.)

Обзор по консервированию кожевенного сырья, кожи, клеев, желатины, яичного белка и желтка, бычьей крови. Библ. 14 назв. И. Э.

5653. **Эффективность мездрения в сырье.** Гец, Алпс (Some effects of green fleshing. Goetz A. W., Alps H. A.), Shoe and Leather Reporter, 1954, 273 № 12, 16—17, 26—27; Leather Manufact., 1954, 71, № 2, 7—10 (англ.)

Изучено влияние мездрения в сырье на качество кожи. Сырье (опоек и крупное сырье) разрезалось на половинки. После 30-минутной промывки одни половинки мездрились, а другие не мездрились, после чего те и другие отмачивались и золились отдельно. В промывных и отмочных водах, а также в зольных р-рах, определялось содержание соли и некоагулируемых и коагулируемых белков. Установлено, что свыше 50% соли и белков вымывается из шкуры за первые 10 мин. и свыше 75% соли удаляется после 30 мин. промывки. Мездрение в сырье не оказывает заметного влияния на удаление соли и белков из шкуры. Машинное мездрение снижает способность шкуры к обводнению в отмоке и набуханию в процессе золения. Мездреное сырье по сравнению с немездреным более плоское и стойкое после отмоки и золения. Соответственно уменьшается также отмочный и гольевой вес. Мездрение в сырье не влияет на скорость обезволашивания и на наличие подседа. Следует учитывать влияние давления и растяжения, производимое мездрильной машиной. Мездрение в голье необходимо только при плохой обрядке и для удаления твердых частиц извести, влияющих на кислотную обработку и мягчение. Одной из отрицательных сторон мездрения в голье является возможность повреждения волокон лицевого слоя, находящихся в набухшем состоянии, что имеет особое значение для легких кож. М. Л.

5654. **Кожеобразующая способность дубящих веществ.** Кутянин Г. И., Легкая пром-сть, 1954, № 10, 26—28

Способность дубящих в-в увеличивать объем дермы названа кожеобразующей способностью (КС). Обычно считают, что хромовые соли меньше формируют объем кожи, чем растительные дубители. Однако, если рассчитать увеличение объема дермы на 1 *г* связанного дубящего в-ва, то получается обратная зависимость. КС хромовых солей в несколько раз превышает КС растительных таннидов. Предлагается ф-ла для вычисления коэфф. КС ($K_{кс}$): $K_{кс} = (v_k - v_г)/v_D$, где v_k — объемный выход кожи, $v_г$ — объем сухой недубленой дермы в *см*^{3} на 100 *г* гольевого в-ва, v_D — объем дубящего в-ва, присоединенного к 100 *г* гольевого в-ва. $K_{кс}$ легко вымываемых таннидов дубового экстракта 0,87, связанных вымываемых 1,62, необратимо связанных 5,70, основных хромовых солей 21,1. Чем прочнее связывается дубитель с коллагеном, тем выше его КС. Величина $K_{кс}$ может служить характеристикой интенсивности поперечного скрепления цепей коллагена при дублении аналогично показателю т-ры сваривания. И.Э.

5655. **Применение полифосфатов при изготовлении хромовой кожи.** Рисс (Die verwendung polymerer Phosphate bei der Chromlederherstellung. Rieß C.), Leder, 1954, 5, № 9, 211—214 (нем.; резюме франц., англ., исп.)

Для повышения полноты и прочности кожи из тонких видов кожсырья крупного рогатого скота и, особенно, пол, применяются маскирующие в-ва, входящие в хромовый комплекс, что связано с укрупнением частицы последнего. Для полноты кожи имеет значение также гидротропный эффект при обработке голья маскирующими в-вами. Наличие в коже избытка солей, особенно NaCl, дает более плоскую кожу. Поэтому вместо пикеля из к-ты и NaCl для тонкого сырья следует применять пикель из солей или к-т, анион которых задерживает кислотное набухание, напр. полифосфаты (колгон, кориаген), которые в кислой среде задерживают, а в слабокислой и нейтр. вызывают легкое набухание шкуры. Прибавление полифосфатов в пикель (~1%) с небольшим кол-вом соли или без нее или в хромовую ванну повышает толщину кожи на 15—35%, а также увеличивает содержание Cr_2O_3 в коже. Влияние полифосфатов на полноту кожи увеличивается с повышением конечного pH пикеля. С этой же целью можно также обработать полифосфатами кожу после дубления, но в этом случае затрудняется дальнейшее крашение кожи. Все марки полифосфатов, отличающиеся между собой величиной частиц, находят значительное применение при выработке разных видов кож. М. Л.

5656. **Замена хромирования юфти хромсульфитцеллюлозной обработкой.** Овруцкий М. Ш., Сироко Ш. Л., Литвинов М. Р., Легкая пром-сть, 1955, № 4, 38—39

Предлагается метод дубления юфти, в котором вместо хромирования голье после пикелевания обрабатывают на отработанной пикельной ванне смесью, состоящей из 5% дубящих сульфитцеллюлозного экстракта и из хромового экстракта с основностью 40—42% (из расчета 0,5% Cr_2O_3 от веса голья). Додубливание производится таннидами дубового экстракта или смесью таннидов дубового экстракта и дубителя ПЛ. Расход таннидов 6% от веса голья. Производственная проверка показала, что предлагаемый метод повышает полноту и толщину периферийных участков кож, дает бо́льший выход по весу, площади и толщине и экономит ~40% растительных таннидов путем замены их сульфитцеллюлозным экстрактом. И. Э.

5657. **Комбинированное дубление. Часть II. Одновременное хром-растительное дубление.** Наюдамма, Ранганатхан (Combination tannages: Part II. Simultaneous chrome-vegetable tannage. Nayudamma Y., Ranganathan T. S.), J. Scient. and Industr., Res. 1954, 13A, № 6, 280—283 (англ.)

Излагаются результаты работ по получению дубящих р-ров путем восстановления хромпика дубильным материалом диви-диви. Восстановление производится путем добавления H_2SO_4 к смеси хромпика и дубильного материала. Приводятся хим. характеристики получаемых р-ров, методика произ-ва шевро, велюра и других видов кож с применением дубильных р-ров указанного типа, хим. состав получаемых кож и их органолептич. оценка. Полученные кожи не уступали по качеству кожам обычного дубления. Часть I см. РЖХим, 1955, 57203. И. Э.

5658. **Комбинированное дубление. Часть III. Исследование растительно-хромового дубления.** Венкатачалам, Наюдамма, Дас (Combination tannages: Part III.— Studies in semichrome tanning. Venkatachalam P. S., Nayudam

m a Y., D a s B. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, AB, № 8, 372—379 (англ.)

Индия экспортирует большие кол-ва кипсов и козлины растительного дубления, из которых в Англии получают кожу для верха обуви путем додубливания их хромовыми солями. Индийской кожевенной пром-стью поставлена задача переработки указанного полуфабриката в готовую кожу. Для этого изучены процессы частичного обездубливания краснодубных кож, их додубливания хромом и дальнейших операций до отделки. Исследовано влияние многократных водн. экстракций по Пэйджу измельченного индийского кипса растительного дубления на удаление водовымываемых в-в и последующий процесс дубления хромовыми солями. Исследование подтвердило выводы Пэйджа в отношении классификации таннидов, содержащихся в выдубленной коже, на: а) свободные водовымываемые; б) связанные водовымываемые; в) связанные танниды. При удалении связанных водовымываемых таннидов освобождаются пептидные, а также карбоксильные группы белка, но не аминогруппы. При этом повышается связывание катионных и некатионных хромовых комплексов. Получены дополнительные данные, подтверждающие положение, что катионные и некатионные хромовые комплексы реагируют координативно с одними и теми же группами белка независимо от заряда хромового комплекса. М. Л.

5659. Крашение и отделка хромовой перчаточной кожи. А л е к с а н д р о в А. А., Легкая пром-сть, 1954, № 11, 14—15

Описываются работы по улучшению качества хромовых перчаточных кож. Рекомендуется вместо определения степени нейтр-ции кожи индикатором метилрот точно дозировать бикарбонат натрия: для черных кож 0,2—0,3%, для цветных 0,3% от строганого веса. Для получения сквозного прокрашивания и ровной окраски лицевого слоя надо применять последовательно кислотные и прямые красители, обрабатывая предварительно кожи в течении 10—15 мин. препаратом ОП-10 кол-во красителей надо увеличить до 7—8% от строганого веса. При крашении в коричневый цвет кожа должна быть предварительно обезжирена. Даны указания по механич. отделочным процессам. И. Э.

5660. Простой способ быстрого определения красящих свойств анионных красителей. О т т о (Über eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung des färberischen Verhaltens anionischer Farbstoffe. O t t o G), Leder, 1954, 5, № 10, 244—246 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Вместо обычно применяемого метода пробных выкрасок предлагается новый быстрый метод испытания анионных красителей для хромовой кожи. В пробирку помещают ~0,065 *г* слабохромированного гольевого порошка, добавляют из пипетки 10 *мл* р-ра H_2SO_4 с pH 3,7 и из пипетки вводят 6 капель р-ра красителя с конц-ией 5 *г/л*. Встряхивают в течение 0,5 мин., фильтруют через стеклянную вату в другую пробирку, затем снова из второй пробирки в первую и т. д. до получения прозрачного р-ра. В некоторых случаях приходится повторять фильтрацию до 12—20 раз. Окрашенный гольевой порошок обрабатывают в третьей пробирке 10 *мл* р-ра аммиака с pH 8,3 и фильтруют 2 раза в четвертую пробирку. Полученные фильтраты соответственно сравнивают с двумя эталонными р-рами. Первый эталонный р-р готовят прибавлением к 10 *мл* р-ра H_2SO_4 с pH 3,7 1 капли р-ра красителя (5*г/л*). Второй эталонный р-р готовят прибавлением 1 капли красителя к аммиачному р-ру с pH 8,3. Приводятся примеры применения нового метода параллельно с пробными выкрасками. Метод дает хорошие результаты. И. Э.

5661. Применение синтетических смол для отделки кож. Ш о у (Resins in leather finishes. S h a w R o b e r t), Leather Manufact., 1955, 72, № 3, 60—62 (англ.)

Краткий обзор применения синтетич. смол (акриловых, метакриловых и др.) для отделки кож водн. покрывными красками. И. Э.

5662. Применение кремнийорганических соединений в производстве водостойких кож. Р о с с и т е р (The use of silicone treatment for water-resistant leathers. R o s s i t e r W. T.), Leather and Shoes, 1954, 128, № 19, 44 (англ.)

Импрегнирование хромрастительной кожи, содержащей 12—15% растительных таннидов и 6—8% жиров, кремнийорганич. препаратом дау корнинг 1109 снижает водопроницаемость кожи, увеличивает ее устойчивость к хим. реактивам и поту. Дополнительная смазка кожи жирами снижает эффективность обработки. Так же может влиять отделка лицевой поверхности кожи в зависимости от состава и свойств отделочных материалов. И. Э.

5663. Исследование изменений площади и толщины юфти по стадиям производства. О в е ч к и с Е. С., Э п ш т е й н Р. К., Научн. исслед. тр. Укр. н-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1954, сб. 6, 116—129

Работа проведена на трех производственных партиях юфти. Голье разрезали по хребту на опытные и контрольные половинки. Площадь и толщину измеряли у необеззоленного голья, после хромирования и суточной пролежки, после строгания, после растительного дубления и промывки, после разводки и в готовой юфти. Толщину измеряли в стандартной точке огузка, в точке сбежистости по ГОСТ и на средней линии, перпендикулярной к хребту. Установлено, что наибольшую площадь полуфабрикат имел после хромирования. После растительного дубления площадь несколько уменьшилась, а после разводки была примерно равна площади после хромирования. При сушке в свободном состоянии площадь готовой юфти уменьшается, лишь немного превышая площадь необеззоленного голья. Подвялка юфти на шестах с последующим закреплением без растягивания и сушкой ее на рамах увеличивает площадь юфти на ~4,5%. Качество юфти, высушенной на рамах, не отличается от юфти, сушенной в свободном состоянии на шестах. Толщина готовой юфти равна примерно толщине хромированного голья после строгания. В процессе растительного дубления толщина полуфабриката значительно увеличивается, а при прессовании и разводке уменьшается. Сушка юфти на рамах после подвяливания на шестах намного улучшает использование кожевенного сырья. М. Л.

5664. Воздействие звуковых и ультразвуковых упругих колебаний на процессы производства меха. Ф р и д м а н В. М., М е ш к о в К. В., К а р а в а е в Н. М., Легкая пром-сть, 1955, № 4, 42—43

Изучалось действие упругих колебаний на пикелевание, дубление, крашение и моечно-обезжиривающие процессы мехового произ-ва. Упругие колебания в реакционной среде получали при помощи электромагнитного и пьезоэлектрич. вибраторов (а для опытов обезжиривания также и гидродинамического). Пикелевание проводили на шкурках кролика, дубление — на меховой и шубной овчинах, крашение на шубной овчине, обезжиривание — на меховой овчине. Для опытных образцов пикелевание продолжалось 30—40 мин. вместо 10 час., дубление — 3,5 часа вместо 17 час., крашение — 20—50 мин. вместо 90—180 мин. и обезжиривание — 20—50 мин. вместо 190 мин. для контрольных образцов. В последнем процессе лучшие результаты получаются при применении гидродинамич. вибратора. И. Э.

5665. **Мойка овчины в меховом производстве.** Пензе (Lavage des peaux de mouton avant l'apprêt. Pense W.), Rev. techn. inds. cuir. 1955, 47, № 4, 75—80 (франц.)

Обсуждается применение анионактивных и неионогенных поверхностноактивных в-в при мойке овчины в меховом произ-ве. Приводятся общая характеристика и описание свойств этих в-в с точки зрения их значения для мойки овчин (внешний вид, растворимость в воде, pH водн. р-ра, устойчивость к жесткости воды, к щелочам, к-там и солям, запах, пенообразующая, смачивающая, моющая и эмульгирующая способности, влияние на органолептич. свойства волоса и дермы). И. Э.

5666. **Ступенчатый характер пикелевания шубной овчины.** Михеев В. Н., Легкая пром-сть, 1954, № 10, 30—33

При пикелевании шубной овчины поглощение к-ты дермой носит ступенчатый характер и результат пикелевания зависит не от характера применяемой к-ты, а от степени насыщения дермы. Начальная ступень насыщения дермы к-той названа «активной» кислотной емкостью, а следующая ступень насыщения—«слабоактивной». Предложена следующая классификация кислотных емкостей дермы: полное насыщение «активной» емкости дермы органич. или минер. к-той (пикелевание слабыми пикелями, включая хлебное квашение), неполное насыщение дермы минер. к-той с частичным использованием «слабоактивной» емкости (пикелевание минер. к-той при неполном насыщении), полное насыщение дермы минер. к-той (общепринятый способ пикелевания). Органич. к-та в комбинированном минерально-органич. пикеле может играть роль компонента при кислотном насыщении дермы, а при избытке органич. к-ты —непоглощаемого резерва, обеспечивающего бактерицидность пикельного р-ра. При использовании органич. к-ты как непоглощаемого резерва качество кожевой ткани значительно улучшается. И. Э.

5667. **О внедрении нового красителя для шубной овчины.** Жуков Г. А., Алатырцева И. Н., Легкая пром-сть, 1954, № 11, 21—25

Указывается на неправильность выводов статьи Т. А. Сергеевой и К. А. Краснова (см. РЖХим, 1955, 10836) по вопросу об условиях применения нового красителя для шубной овчины — кислотного черного М. Описываются результаты работ и рекомендации по применению указанного красителя. Крашение кислотным черным М следует вести при конц-ии не ниже 6 *г/л* и жидкостном коэфф. 10; в отдельных случаях конц-ию можно повысить до 7—8 *г/л*, напр., если повышается вес кожевой ткани в общем весе овчины. Крашение следует вести в барабане, так как механич. воздействие способствует более глубокому прокрашиванию. Длительность крашения должна быть не менее 4 час.; т-ра крашения не ниже 55—60°. И. Э.

5668. **Переработка плесневелой коры ивы и ели.** Карпман М. И., Легкая пром-сть, 1955, № 3, 26—29

При переработке коры ивы и ели, поврежденных плесенью, для получения сухих дубильных экстрактов встречаются трудности в связи с повышенной вязкостью жидких экстрактов. Для понижения вязкости экстрактов рекомендуется применять р-ры меньшей плотности (80—90° Баркометра для ивы и 60—70° для ели). Для улучшения условий упаривания предлагается вводить 1 *г* машинного масла на 1 *л* жидкого экстракта. Получаемый при переработке коры,поврежденной плесенью, экстракт удовлетворяет требованиям стандарта. При совместной переработке плесневелой и нормальной коры (1 : 1) получают обычный сухой экстракт без перерасхода сырья, а также одубину, пригодную для использования в качестве топлива. Кожевенно-технологич. свойства экстракта из плесневелой коры не отличаются от соответствующего обычного экстракта. И. Э.

5669. **Влияние консервирования сырья на качество желатины.** Яницкий, Невярович (Wplyw konserwacji surowca na jakość żelatyny. Janicki J., Niewiarowicz A.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, 8, № 1, 9—12 (польск.)

Желатина (Ж) из свежих свиных шкур обладала вязкостью при 30° 5,29 *спуаза* и способностью к желатинизации (СЖ) (измеряемой временем, требующимся для желатинизации) 20 мин. Ж из шкур, законсервированных NaCl (технич.) +2% соды +1% нафталина, после 4 недель хранения имела вязкость 4,33 *спуаза* и СЖ 60 мин.; Ж из неконсервированных шкур через 3 недели хранения обладала вязкостью 2,90 *спуаза* и СЖ 90 мин.; Ж из свежих телячьих шкур имела вязкость при 30° 4,51 *спуаза* и СЖ 20 мин., а из шкур, консервированных нафталином, через 3 недели хранения — вязкость 3,83 *спуаза* и СЖ 120 мин.; Ж из телячьих шкур, консервированных техн. $NaCl + Na_2SiF_6$, через 4 недели хранения имела вязкость 3,78 *спуаза* и СЖ 20 мин. Ж из неконсервированных шкур через 3 недели обладала вязкостью 2,54 *спуаза* и СЖ 90 мин. Консервирующие средства замедляют падение вязкости Ж из свиных и телячьих шкур при их хранении; Na_2SiF_6 способствует также сохранению исходной величины СЖ. Л. П.

5670. **Растворение казеина при изготовлении клея.** Женен (La dissolution de la caséine lors de la préparation des colles. Génin G.), Lait, 1954, 34, 333—334, 156—162 (франц.)

Растворение казеина (I) в воде представляет трудности, связанные с комкованием, всплыванием отдельных зерен и образованием пены, что затрудняет произ-во клея, особенно в промышленном масштабе. Описан простой лабор. прибор для оценки способности I к образованию пены, основанный на измерении разницы в объеме свежеприготовленной смеси воды и I при атмосферном давлении и при разрежении до 0,5 *ат*. Даны указания о мерах предосторожности, необходимых при внесении I в воду и при его растворении. А. Г.

5671. **Изучение физических свойств и влияния влаги на физико-механические показатели искусственной подошвенной кожи, изготовленной на основе кожевенного волокна.** Колосова Г. И., Баданина А. И., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1954, сб. 6, 38—50

Изучены теплопроводность, пористость, водопроницаемость и гигроскопичность, а также влияние воды и паров бензола на физ.-мех. свойства заменителей кожи, изготовленных с применением кожевенного волокна: пласткожи (П), подошвенного картона (ПК), материала, изготовленного на латексе СКС-30, и материала, изготовленного смешиванием каучука с волокном на вальцах. Наименьшей теплопроводностью обладает ПК. П занимает промежуточное положение между двумя последними материалами. Исследованные материалы обладают гигроскопичностью (наибольшая у ПК, наименьшая у П). При намокании в воде предел прочности при растяжении уменьшается в большей степени у ПК (на 28,3%), в меньшей у П (на 8,8%), остальные материалы занимают промежуточное положение. Удлинение в начале намокания увеличивается, в дальнейшем снижается. Сопротивление вырыванию винта и расслаиванию в начале намокания несколько повышается, а затем резко снижается у П и у материала, изготовленного смешением на вальцах, у остальных материалов оно непрерывно снижается. Различие в поведении исследованных материалов при

намокании свидетельствует о неодинаковом распределении в них проклеивающих в-в. Наиболее равномерно эти в-ва распределены в П. При выдерживании материалов в парах бензола механич. показатели снижаются, удлинение вначале увеличивается а затем падает. Наименьшие изменения происходят в П. Установлено, что физ. и физ.-мех. свойства исследованных материалов зависят от характера их микроструктуры. И. Э.

5672. **Ускоренный метод определения процентного содержания кожволокна в кожкартонах.** Хорошая Е. С., Лыкова А. Н., Кострюкова Л. И., Баркан М. С., Науч.-исслед. труды (Центр. н.-и. ин-т заменителей кожи), 1954, сб. 6, 102—105

Разработан метод определения содержания кожевенного волокна в картонах, состоящий в кипячении 1 *г* измельченного картона 30 мин. с 100 *мл* 20%-ного р-ра NaOH в конич. колбе (500 *мл*) с обратным воздушным холодильником. Полученный р-р разбавляют дистилл. водой, фильтруют через медную сетку (с числом отверстий 10 000 на 1 *см*²), промывают до отсутствия р-ции по фенолфталеину, остаток высушивают. Результат вычисляют по ф-ле $x = [(a - bK)/a] \cdot 100$, где x — содержание кожевенного волокна в %, a — навеска в *г*, b — вес остатка в *г* после обработки NaOH, K — коэфф., зависящий от потерь при анализе. Экспериментально установлено, что при $b < 0{,}45$, $K = 1{,}2$; при $b = 0{,}48$ и выше, $K = 1{,}3$. Приведена таблица содержания кожевенного волокна в картоне при величинах b 0,20—0,64. И. Э.

5673. **Машина для производства искусственной кожи.** Швабе (Kunstleder—aus der Maschine. Schwabe Gottfried), Orion, 1953, выпуск A, 8, № 21/22, 858—865 (нем.)

Дан краткий очерк развития произ-ва искусств. кож и описана современная машина для нанесения покрытий на ткани и для получения пленок из искусств. смол главным образом поливинилхлорида. Описано также получение воздухопроницаемых, водонепроницаемых, металлизированных и прочих материалов. И. Э.

5674 Д. **Перспективы технического развития производства дубового экстракта.** Преображенская Р. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти. М., 1955

5675 П. **Способ предупреждения развития вредных бактерий при отмоке животных шкур.** Дамм, Фишер (Verfahren zur Verhinderung einer schädlichen Bakterienentwicklung in Weichflotten für tierische Häute und Felle. Damm Helmut, Fischer Wilhelm) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 903987, 15. 02. 54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6874 (нем.)]

В отмочные жидкости вводят антибиотики (I), причем применяют смесь двух или более I. Применяют I, обладающие специфич. действием к протеолитич. бактериям, I, имеющие полипептидную структуру и поверхностноактивные свойства. Применяют I совместно с мягчителями, поверхностноактивными в-вами или р-рителями, а также с известными консервирующими и дезинфицирующими средствами. Пример: консервированные сушкой шкуры подвергаются отмоке в гашпеле с 400% воды или в чане с 1000% воды при 15—20° с добавкой 0,001 актиномицина в смеси с 0,005 ауреомицина. При такой отмоке шкуры не подвергаются порче бактериями. И. Э.

5676 П. **Способ получения обезволашивающего средства.** Берка (Haarlockerungs-und Enthaarungsmittel für Häute und Felle und Verfahren zu ihrer Herstellung. Berka Eduard). Австр. пат. 176286, 10. 10. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1392—1393 (нем.)]

Рыбьи отходы (головы, чешуя, плавники, хвосты) или сухая рыбья мука подвергаются автолизу путем самосбраживания при 15—40°. После разжижения белка к жидкости добавляют р-р кальциевых солей органич. к-т с избытком свободной щелочи (иногда с добавкой карбоната щел. металла). Р-р может быть также превращен в сухой продукт. Шкуры обрабатывают в 1%-ном р-ре (при pH 11,5—11,8) в течение нескольких дней с перемешиванием или без него. И. Э.

5677 П. **Метод обработки животных шкур** (Process for the preserving treatment of animal skins and hides) [Verband der Deutschen Lederindustrie]. Англ. пат. 720505, 22. 12. 54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 3, 164 (англ.)]

Голье импрегнируют мономером полимеризующегося соединения, напр. виниловым соединением, которое полимеризуется в процессе пропитки или же впоследствии внутри голья. Получается мягкая кожа с большой водостойкостью. И. Э.

5678 П. **Способ и раствор для предварительного дубления кожи** (Procédé de prétannage de cuirs et solution employée) [Union Chimique Industrielle]. Франц. пат. 1042276, 30. 10. 53 [J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, 39, № 3, 102 (франц.)]

Голье обрабатывают в барабане 3—4%-ным р-ром полиметафосфата (67—70% P_2O_5), а затем добавляют муравьиную к-ту. После этого шкуры дубят без промывки. И. Э.

5679 П. **Способ получения продуктов конденсации эфиров.** Хорст (Verfahren zur Herstellung von esterartigen kondensationsprodukten. Horst Karl) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 888688, 3. 09. 53 [Leder, 1954, 5, № 9, 232 (нем.)]

Ацетали или полиацетали цепочечного строения, выделяемые из остаточного продукта дистилляции при получении ди- и триэтиленгликоля обработкой этого продукта формальдегидом, этерифицируют карбоновыми к-тами с числом атомов С не менее 6. Пример: ацеталь, содержащий 8,2% OH-групп, этерифицируют при 160—175° смесью жирных к-т с числом С атомов 10—20, получаемых при окислении парафина. Полученный продукт применяется для жирования кожи. И. Э.

5680 П. **Покрытие для кожи** (Coating of leather) [Badische Anilin und Soda Fabrik]. Англ. пат. 717883, 3. 11. 54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 1, 69 (англ.)]

Состав для нанесения покрытий на кожу представляет собой колл. р-р в водн. органич. р-рителе аммонийной соли сополимера акрилового или метакрилового эфира, содержащего COOH-группу. Полученное покрытие имеет очень хороший блеск. И. Э.

5681 П. **Наклейка кож при их сушке.** Шварц, Хуссонг, Хенниг (Aufkleben von Leder beim Klebetrocknungsverfahren. Schwarz Rudolf, Hussong Maximilian, Hennig Theodor) [Zschimmer und Schwarz Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein A.-G.]. Пат. ГФР 923157, 3. 02. 55 [Leder, 1955, 6, № 3, 69 (нем.)]

Раствор крахмала или декстрина смешивают с мочевинной (менее 12,5%). Для повышения вязкости можно добавлять также небольшие кол-ва производных целлюлозы. Пример: смешивают 5% крахмала с 1% мочевины или 20% декстрина с 20% мочевины или 45 ч. декстрина с 52 ч. мочевины и 3 ч. Na-соли карбоксиметилцеллюлозы. И. Э.

5682 П. **Очистка таннидов канегры при помощи водного метилэтилкетона.** Филакьоне, Биб, Гаррис, Лувизи (Purification of canaigre tannin with aqueous methyl ethyl ketone. Fila-

chione Edward M., Beebe Clarence W., Harris Edward H. Jr, Luvisi Fred P.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2694725, 16. 11. 54

Из материалов, содержащих танниды канегры, последние экстрагируются метилэтилкетоном, в котором содержится не менее 5% воды (от веса метилэтилкетона). Из полученного р-ра выделяют танниды И. Э.

5683 П. Способ получения продуктов конденсации. Мейстер, Мауте (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Meister Martin, Mauthe Gustav) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 872946, 881347, 29. 06. 53 [Leder, 1954, 5, № 6, 144 (нем.)]

Способ получения продуктов конденсации, обладающих дубящими свойствами, состоит в том, что многоатомные фенолы или их смеси (резорцин, пирокатехин, пирогаллол и др.), или смеси многоатомных с одноатомными фенолами конденсируются с ароматич. основаниями или их солями и альдегидами (насыщ. или ненасыщ.). Растворимость конденсатов, не содержащих сульфогрупп, обусловливается наличием основных групп, образующих с минер. к-тами соли. По дополнительному пат. 881347 можно применять также неароматич. основания, а полученные конденсаты можно подвергать дальнейшей конденсации с ароматич. основаниями и альдегидами. И. Э.

5684 П. Способ производства желатины и клея. Кудён (Procédé de fabrication de la gélatine et de la colle. Coudun R. G. H. de). Франц. пат. 1052597, 26. 01. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1188 (нем.)]

Коллагенсодержащий материал (шкуры, кости) измельчают и обрабатывают известковым молоком, содержащим 1000 *г/м³* смачивающего в-ва (алкиларилсульфоната). И. Э.

5685. П. Способ производства подошвы. Ришар (Semelle mixte et son procédé de fabrication. Richard J.). Франц. пат. 1021759, 24. 02. 53 [Rev. gén. caoutchuc, 1953, 30, № 7, 519 (франц.]

Патентуются подошва из кожи, усиленная производными поливинилхлорида или полиамидами, и способ ее произ-ва, допускающий применение охлажд. форм. М. Л.

См. также: 5217, 1051, 1053, 1057

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

5686. Роль химической промышленности в развитии атомной энергии. Гольдшмидт (Le rôle de l'industrie chimique dans le développement de l'énergie atomique. Goldschmidt Bertrand M.), Chimia, 1954, 8, № 12, 269—271 (франц.)

Общие соображения о задачах в области освоения атомной энергии и той роли, какую играет и должна играть в решении этой проблемы хим. пром-сть в различных странах и главным образом во Франции. А. И.

5687. Радиоактивные изотопы. Производство, применение и защита при их использовании. Вильямс, Тейлор (Isotopi radioattivi. (Produzione, applicazione e precauzioni di sicurezza nel loro uso). Williams Caterina, Taylor R. M.), Riforma med., 1954, 68, № 41, 1121—1127 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

5688. Примеры промышленного применения радиоактивных изотопов. Ван-де-Кастеле (Exemples d'applications industrielles des isotopes radioactifs. Van de Casteele C), Rev. techn. luxembourg., 1954, 46, № 1, 28—35 (франц.)

5689. Испытание материалов радиоактивными изотопами. Андерсен (Materialeundersøgelse med kunstig radioaktive isotoper. Andersen Rikard), Dansk tekn. tidsskr, 1954, 78, № 8, 209—212, CLVI (дат.)

Изложены принципы γ-радиографии, выбор изотопа и время экспозиции. К. Г.

5690. Применение радиоактивных веществ в промышленности. Левек (Applications industrielles des radio-éléments. Lévêque P.), Ingrs et techniciens, 1954, № 72, 29, 31, 33, 35 (франц.)

Обзор. Библ. 7 назв. А. Н.

5691. Производство карборунда во Франции. Свойства и применение карборунда. Севен (La fabrication du carbure de silicium en France. Fabrication. Propriétés et applications du carbure de silicium. Sevin R.), J. four électr. et inds. électrochim., 1955, 64, № 1, 13—15 (франц.)

Описан технологич. процесс произ-ва карборунда. В качестве шихты применяется смесь песка, кокса и опилок. Процесс происходит в электрич. печах при 1450—2250° по р-ции $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. З. М.

5692. Кратковременная и продолжительная люминесценция стекловидного кремнезема. Гарино-Канина (Luminescence à courte et à longue durée dans la silice vitreuse. Garino-Canina Vittorio), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 15, 875—877 (франц.)

В ранее опубликованном сообщении (РЖХим, 1955, 19384) о зависимости люминесценции стекловидного SiO_2 (I) от т-ры, дополнительно исследована причина ненормального возрастания интенсивности β-полосы. Характер люминесценции зависит от способа получения I. I, полученный в восстановительных условиях, наряду с кратковременной люминесценцией (в спектре которой наблюдаются полосы α и β′ при 2800 A и 3960A) обладает затяжной и сильно убывающей с т-рой люминесценцией. В спектре этой люминесценции наблюдается полоса β″ при 9360A. При обыкновенной т-ре люминесценция такого I продолжается несколько недель, при 300° ∼1 мин. В спектре люминесценции I, полученном в окислительных условиях, наблюдались полосы α и β′ с максимумами при 2800 и 3960 A. Это явление автор объясняет действием незначительных кол-в металлич. примесей как люминогенных центров и влиянием физ.-хим. условий плавления I на их расположение в решетке. С. Я.

5693 П. Способ приготовления катализаторов хромосиликатного типа. Таттерсалл, Кемпбелл (Process for the preparation of chromium silicate- type catalysts. Tattersall Harold J., Campbell Thomas F.) [White Ltd., J. and J.]. Англ. пат. 713282, 11. 08. 54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2646 (англ.)]

Катализаторы хромосиликатного типа, твердые и стойкие при действии хим. в-в и т-р до 1000° приготовляют, нагревая смесь хромата и SiO_2 с катализатором. Напр., песок или кварц, измельченный до 200 меш, добавляют к водн. р-ру Na_2CrO_4, содержащему катализатор $CaCl_2$ или $FeCl_3$. Рекомендуется смесь (в *г*): SiO_2 600, Na_2CrO_4 400, $CaCl_2$ 5 и H_2O 100. Продукт перемешивают, выпаривают досуха и нагревают 1—3 часа в печи при 950° до окончания р-ции; степень конверсии хромата 90—95%. Продукт охлаждают, измельчают, промывают водой для удаления свободной щелочи, высушивают и измельчают до желательного размера. Для получения продукта, не содержащего щелочи, вода для промывки может содержать H_2SO_4

или к реакционной смеси можно добавить реагент для связывания Na. Г. Р.

5694 П. Способ получения микросферических частиц кремне-алюминиевого катализатора (Procédé de préparation de microsphéres de catalyseur silice-alumine) [The Davison Chemical Corp.]. **Франц.** пат. 1035927, 1.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1114 (франц.)]

Непромытая суспензия кремне-алюминиевого катализатора, содержащая растворимые соли, образовавщиеся в процессе его получения, высушивается в распыленном виде. Высушенный продукт должен содержать 3—4% воды. Н. С.

5695 П. Люминесцентные материалы (Luminescent materials) [Thorn Electrical Industries Ltd]. Австрал. пат. 155559, 18.03.54

Патентуется люминофор (Л) и метод его приготовления. Л состоит из пирофосфатов Ca и одного или нескольких металлов из группы: Mg, Sr, Ba и Zn. Мол. отношение окисла металла к P_2O_5 лежит в пределах от 2:0,9 до 2:1,4, а кол-во Ca$\leqslant$98 мол.% от общего кол-ва металла. Л активируется Sn или Sn и Mn, причем кол-во Sn $\geqslant$0,05 вес.%. В. Ш.

5696 П. Приготовление светящихся галогенфосфатов (Preparation of luminescent halophosphates) [Auerges. A.-G.]. Англ. пат. 717653, 27.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2196 (англ.)]

Полупродукт для приготовления светящихся галогенфосфатов осаждают из р-ра Ca- и Mn-солей, к которому добавлен другой активатор, напр. Sb_2O_3, для чего приливают по каплям р-р трет-NH_4-фосфата и NH_4F. Полупродукт прокаливают известным способом и получают хорошо светящийся галогенфосфат. Напр., 30 *г* тонкоизмельченной Sb_2O_3 смешивают с р-ром 838 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 17,8 *г* $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *л* воды и к полученному р-ру прибавляют по каплям в течение 2—3 час. р-р 314 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, NH_3 в кол-ве, достаточном для образования $(NH_4)_3PO_4$, и 28 *г* NH_4F в 2,5 *л* воды. После осаждения и фильтрования продукт сушат при 100° и прокаливают при 1180°. При применении в люминесцентной лампе получают белое свечение с желтоватым тоном. Г. Р.

5697 П. Получение люминесцентного состава из кальций-стронций-фосфата и трикальцийфосфата (Produits phosphorescents a base de phosphate de calcium-strontium et de phosphate tricalcique). [Salvania Electric Products, Inc.]. Франц. пат. 1048459 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3222 (нем.)]

Фосфоресцентные составы из Ca-Sr-фосфатов, активированных Sn, при отношении Ca+Sr к PO_4 3 : 2 и 2 : 2 (преимущественно 2,98 : 2,30) и при содержании Sn 10—0,1 мол.% получают прокаливанием смеси $CaHPO_4$, $SrCo_3$ и SnO в две ступени, причем во 2-й стадии прокаливание проводят в восстановительной атмосфере. Напр. 552,3 *г* $CaHPO_4$, 260,0 *г* $SrCO_3$ и 10,8 SnO прокаливают 2 часа при 1204°. После охлаждения и размола смесь снова нагревают при 1204° 30 мин. в токе N_2, который содержит 2% H_2, и затем ее охлаждают. Сдвиг спектра люминесценции от оранжевого до красного происходит, если в качестве второго активатора применяется Mn наряду с Sn. Светящийся состав имеет наряду с высокой эмиссионной способностью в красной области спектра высокую устойчивость против окисления при 480°. К. Э.

5698 П. Покрытия для флуоресцентных ламп (Coatings for fluorescent lamps) [International General Electric Co. of New York Ltd]. Австрал. пат. 160366, 20.01.55

Патентуется метод получения покрытий из тонкоизмельченных частиц галогенфосфатного люминофора на стеклянной оболочке флуоресцентной лампы. Сначала смешивают люминофор с борной к-той в кол-ве 0,5—3% по весу, смесь обжигают при 700—1000°. Затем обработанная таким образом суспензия люминофора в соответствующем связующем наносится на стеклянную поверхность. А. К.

5699 П. Сульфидное покрытие (Sulfide Coating) [Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty., Ltd]. Австрал. пат. 155163, 25.02.54

Патентуется метод и р-р для образования сульфидного покрытия на поверхности нержавеющей стали. Р-р имеет pH ниже ~6,5 и содержит ионы F^- и $\geqslant$0,03% соединения S, дающего S^{2-} на поверхности стали. В. Ш.

5700 П. Получение поверхностей, обладающих отражательной способностью. Ратерфорд (Production of reflecting surfaces. Rutherford A. C.). Англ. пат. 697625, 23.09.53 [Prod. Finishing. 1953, 6, № 12, 118 (англ.)]

Метод получения поверхностей, обладающих отражательной способностью, заключается в смешении большого числа шаровидных гранул из материала, подобного стеклу, с в-вом, которое при высыхании становится прозрачным и приобретает адгезионные свойства. Обрызгивание прозрачным в-вом производится до образования в-ва, обладающего адгезионными свойствами. Е. З.

5701 П. Устройство для получения покрытий, рассеивающих свет (Device for the production of a light-diffusing coating on surfaces) [Lumalampan A/B]. Англ. пат. 704189, 17.01.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 5, 174 (англ.)]

Патентуется метод покрытия внутренней поверхности сосудов (напр. баллонов электрич. ламп) слоем, рассеивающим свет. На внутреннюю поверхность наносят вещество, дающее при термич. разложении мелкие частицы SiO_2. Этим в-вом может быть этилсиликат. Е. З.

5702 П. Материал для защиты металлов от потускнения. Пру (Material for protecting metals from tarnish. Prew Robert H.) [Nashua Corp.]. Канад. пат. 491890, 7.04.53

Для защиты Ag-изделий от потускнения предлагается материал, который накладывается на изделие. Материал представляет из себя прокладку, с одной стороны покрытую текстильными волокнами различной длины (ворсом), относительно равномерно распределенными по поверхности прокладки. Короткие волокна содержат в-во, более активное по отношению к агентам, вызывающим потускнение Ag, а длинные волокна этого в-ва не содержат. Патентуется также прокладка, короткие волокна которой несут на себе Ag в такой форме, которая более активно взаимодействует с вызывающими потускнение агентами, чем Ag на защищаемой поверхности. Длинные волокна такого серебра не содержат. Н. О.

5703 П. Обработка серебра, задерживающая его потускнение. Маттьюс, Сойер (Treatment of silver to inhibit tarnishing. Matthews Carroll F., Sawyer John C.) [Oneida Ltd]. Пат. США 2684328, 20.07.54

Предметы с поверхностью из Ag или сплавов на основе Ag для предохранения от потускнения обрабатывают водн. р-ром фторбората металла, более электроположительного, чем Ag. Время обработки должно быть достаточным для придания поверхности стойкости к потускнению, но недостаточным для образования заметного слоя. Конц-ия фторбората $\geqslant$1%. В. Ш.

5704 П. Цеолиты. Маэкава, Куроя (Zeolites. Mackawa Yoshiro, Kuroya Masahiko) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 5008, 5009, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10968 (англ.)]

Гель Na-цеолита приготовляют из р-ров алюмината Na и жидкого стекла, высушивают при 50° до влаж-

ности 50% и затем обезвоживают при 70—120° 20 *л* р-ра жидкого стекла, содержащего 6,9 *г/л* Na_2O и 20 *г/л* SiO_2, обрабатывают 218 *г* 50%-ной H_2SO_4 и 3,8 *л* р-ра алюмината натрия, содержащего 16,4 *г/л* Na_2O и 20,4 *г/л* Al_2O_3. Продукт отфильтровывают и высушивают. Полученный цеолит содержит Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2 в молярном соотношении 1,15 : 1 : 6,45; емкость поглощения 2,95 *л* CaO на 1 *л* цеолита. В. К.

5705 П. Измельчение цеолитов. Маэкава (Crushing of zeolite. Maekawa Yoshiro) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 5010, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10968 (англ.)]

Гель цеолита, приготовленный по вышеописанному патенту (см. реф. 5704) высушивается при 50—120° и затем немедленно погружается в воду для измельчения. В. К.

5706 П. Производство синтетических фторсодержащих миканитов. Хатч, Камфоро (Fabrication of synthetic fluorine-micas. Hatch Robert A., Comeforo Jay E.). Пат. США 2675853, 20.04.54

Для получения миканита подвергают горячему прессованию смесь большого числа синтетич. фторсодержащих слюд, обладающих различными точками плавления, и общим составом: $X_{1/3}$ на $1Y_3$ и на $3Z_4O_{10}F_2$, где X—один из катионов: K^+, Na^+, Rb^+, Tl^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, B^{2+} и Pb^{2+}; Y — один из катионов: Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} и сочетание Mg^{2+} с одним из катионов: Mn^{2+}, Li^+, Ti^{3+} Zn^{2+} и Cu^{2+}, а Z—ионы Si^{4+} или Ge^{4+} или сочетание Si^{4+} с одним из катионов: Al^{3+}, Be^{2+}, B^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+} и Cr^{3+} ·O — кислород, F — фтор. Н. С.

5707 П. Извлечение кислотных составляющих из газов. Бектлод, Кол (Extraction of high acidic concentrations from gases. Bechtlod Ira C., Kohl Arthur L.) [The Fluor Corp. Ltd]. Канад. пат. 502606, 18.05.54

Рассматривается ряд вариантов выделения кислотных компонентов (напр., H_2S и CO_2) из газов, в которых конц-ия этих компонентов достаточно велика, путем абсорбции р-рами аминов с последующей регенерацией нагревом. Аппарат для абсорбции состоит из двух зон: теплообменной (1) и контактной (2). В 1 газ контактируется с абсорбентом и частично поглощает кислотные составные части, а тепло р-ции отводится охлаждающей жидкостью. Затем от газа отделяется абсорбент и газ идет в 2, где он снова контактируется с абсорбентом, после чего последний регенерируется и опять идет на абсорбцию. Возможны следующие варианты проведения процесса абсорбции: прямоточное пропускание газа и абсорбента через 1, затем отделение газа от абсорбента и прямоточное пропускание газа с тем же самым абсорбентом через 2; прямоточное пропускание с 50% избытком аминов и контактом в 2 со свежим абсорбентом; противоточное пропускание газа и абсорбента через обе зоны с промежуточным отделением газа от абсорбента. Л. Ю.

5708 П. Способ удаления надписей с бутылок. Куимби, Венедам (Method of removing labels from bottles. Quimby Arthur G., Venedam Joseph T.) [Doe and Ingalls, Inc.]. Канад. пат. 505464, 31.08.54

Надписи, сделанные горячим способом на бутылках и других предметах, удаляют смачиванием их нагретым до 40—85° водн. р-ром 30—60 *г/л* смеси равных частей тринатрийфосфата и тринатрийполифосфата. Поверхность предмета можно затем обработать струей того же р-ра двойной конц-ии под давл. 2—3,5 *атм* при той же т-ре. Надписи, сделанные горячим способом под давлением, удаляются погружением предмета в тот же р-р с последующей обработкой его струей р-ра двойной конц-ии при вышеуказанных т-ре и давлении. Н. П.

5709 П. Метод удаления эмалевого покрытия с металлических проводников. Сас (Method of removing enamel coatings from metallic conductors. Szasz Paul G.) [Canadian General Electric Co. Ltd]. Канад. пат. 505317, 24.08.54

Метод удаления эмалевых покрытий и покрытий из поливинилацеталевой смолы с электрич. металлич. проводников состоит в нагревании последних до т-ры выгорания покрытия и немедленном охлаждении в водн. р-ре NH_4Cl. Для удаления покрытия из поливинил-ацеталевой массы с медных проводников применяют нагревание их до т-ры, обеспечивающей сгорание смолы, но ниже 1000°, с последующим быстрым охлаждением в водн. р-ре NH_4Cl. В. Б.

5710 П. Способ растворения металлов и состав для этого. Спрингер, Мейер (Method of dissolving metals and composition therefor. Springer Richard, Meyer Walter R.) [Enthone, Inc]. Пат. США 2649361, 18.08.53

Предложен состав для хим. растворения металлов, который содержит не менее одного растворимого в воде цианида щел. металла, способного к ионизации в воде с образованием не менее 2,5 *г* CN^- на 1 *л* водн. р-ра. Кроме того р-р должен содержать, по крайней мере, одно соединение ароматич. ряда, содержащее нитрогруппу, создающее разность потенциалов 0,9 *в* или выше между электродом из листового никеля и насыщ. (KCl) каломельным электродом. При этом нитробензогруппа нитросоединения должна по весу составлять более 0,1% CN^-. Состав обладает щел. р-цией и не содержит Ni, Cu, Cd, Ag, Zn и Au. С. Ш.

5711 П. Состав и материал для чистки. Ричлин (Cleaning pad and composition therefor. Richlin Milton) [Kimball Chemical Products Corp.]. Пат. США 2690385, 28.09.54

Для многократного использования при чистке металла рекомендуется ткань, пропитанная следующим составом (в вес. %): смесь материалов кислотного характера с pH < 4 (в виде 1%-ного водн. р-ра) 15—35; абразивный материал 15—35 многоосновный спирт 1—15 и вода 33—67. Л. Р.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

5712. *Коррозия — основная проблема сохранения оборудования. Тиди (In plant maintenance corrosion poses a major problem. Thiede R. C.), Canad. Metals, 1953, May 1st, 43—44 (англ.)

Обзор по вопросам выбора коррозионностойких конструкционных материалов, защитных покрытий и замедлителей коррозии. В. Л.

5713. Исследование национальным Бюро Стандартов коррозии чугунных труб с различным содержанием никеля.— (NBS charts effects of corrosion on varying amounts of nickel in cast iron pipe.—), Gas (Los Angeles), 1954, 30, № 11, 45—46 (англ.)

См. также РЖХим, 1954, 45815.

5714. Борьба с коррозией. Думитреску (Lupta contra coroziunii. Dumitrescu C.), Petrol și gaze, 1955, 6, № 4, 173—175 (рум.)

Рассматриваются основные факторы, вызывающие химическую и электрохимическую коррозию металлов, виды коррозионных разрушений и методы борьбы с ними. Я. М.

5715. **Коррозия, ее причины и предупреждение. Томас** (Corrosion... its cause and control. Thomas W. R.), Canad. Metals, 1953, 16, June, 21—22 (англ.)

Обзор по основам коррозии и методам борьбы с ней. В. П.

5716. **Причины коррозии. Обзор. Грубич** (Ursachen der Korrosion. Ein Übersichtsbericht. Grubitsch H.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, 27, № 5, 287—298 (нем.)

Обзор. Библ. 123 назв. П. Ш.

5717. **Электродные потенциалы и коррозия молибдена и вольфрама. Шаталов А. Я., Маршаков И. А.,** Ж. физ. химии, 1954, 28, № 1, 42—50

Измерения электродных потенциалов Mo и W в буферных р-рах показали, что независимо от присутствия или отсутствия в них Cl-ионов необратимые потенциалы этих металлов приближенно следуют линейной зависимости от pH и могут быть выражены ур-ниями: $E_{Mo} = \{0,35 \div 0,40\} - 0,045$ pH; $E_{W} = \{0,28 \div 0,33\} - 0,045$ pH. Изучение электрохим. поведения Mo и W в 20 различных р-рах электролитов позволило установить четыре формы кривых потенциал — логарифм конц-ии для этих металлов. Анодная поляризация Mo и W довольно велика в кислых и нейтр. р-рах и заметно падает в щел. Это обстоятельство указывает на низкую коррозионную стойкость этих металлов в последних, что подтверждается результатами весовых и объемных методов исследования. В. А.

5718. **Сложные электродные системы. Чупр** (Složené elektrodové soustavy. Čupr V.), Spisy vyd., přírodověd. facult. Masarykovy univ., 1954, № 8, 261—290 (чеш.; резюме русс., франц.)

Дается математич. расчет сложных многоэлектродных систем, в которых электроды соединены звездообразно или последовательно. Рассмотрены следующие вопросы: полярность электродов, общий потенциал системы, дифференц-эффект. Указывается на некоторую неточность в математич. расчетах, сделанных Г. В. Акимовым для случая звездообразно соединенных электродных систем. П. В.

5719. **О пассивном и активном состояниях свинца в почве. Маркович, Дуги** (Über das passive und aktive Verhalten von Blei im Erdreich. Markovic T., Dugi Z.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 6, 294, 296 (нем.; резюме англ., франц.)

Результаты исследования коррозионного поведения Pb в почвах показали, что в то время, как Fe и Al находятся в активном или пассивном состоянии в зависимости от отношения «почвенная влага: почвенный воздух», Pb почти всегда в почве пассивен. Выводится ф-ла математич. зависимости коррозии Pb в почве в зависимости от отношения указанных факторов. Pb находится в пассивном состоянии в очень многих почвах, но может быть переведен в активное состояние ионами HCO_3. В. П.

5720. **Элхемографическое исследование коррозии и пассивности металлов. Чупр** (Elchemografický výzkum pasivity a korose kovů. Čupr Václav), Chem. zvesti, 1955, № 4, 220—227 (чеш.; резюме русс., нем.)

Описана измерительная установка — элхемограф, которая дает возможность наблюдения электрохимич. процессов при помощи непрерывного фотографирования. Установка снабжена реле спец. конструкции, которое позволяет измерять силу тока и потенциал исследуемого электрода при его поляризации, а также потенциал электрода после прекращения поляризации. Авторы приводят несколько записей из области пассивности Cr и Sn в кислой среде и из области фосфатирования железа. И. М.

5721. **Исследования окисления бинарных сплавов Fe—Ni и Fe—Cr при повышенных температурах. Моро** (Recherches sur l'oxydation des alliages binaires fer-nickel et fer-chrome aux températures élevées. Moreau Z.), Ann. Univ. Paris, 1954, 24, № 1, 153—154 (франц.)

Производилось изучение механизма р-ций окисления сплавов Fe—Ni и Fe—Cr на воздухе при повышенных т-рах. Отмечается, что Ni остается в металлич. состоянии в результате р-ций восстановления: $3\ FeO + NiO \to Fe_3O_4 + Ni$ (суммарная), Cr диффундирует к поверхностным слоям окислов значительно медленнее Fe, так как образуется нерастворимое в FeO соединение $FeCr_2O_4$. Н. И.

5722. **Электронномикроскопическое исследование окисных слоев на металлах. Пфефферкорн** (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Metalloxydschichten. Pfefferkorn Gerhard), Z. Metallkunde, 1955, 46, № 3, 204—207 (нем.)

Электронномикроскопическими исследованиями показано, что при определенных условиях на Cu и Fe окисные слои растут не параллельно основе, а имеет место образование игл. Толщина и длина игл зависит от т-ры и времени выдержки. Рост игл происходит с конца, удаленного от основания. Ионы металла доставляются к этому месту посредством поверхностной диффузии. Автор считает, что увеличение поверхности окисного слоя из-за наличия игл и пластин находится в связи с сорбционными, каталитич. свойствами окислов. В. Г.

5723. **О скорости кислородной деполяризации при атмосферной коррозии металлов. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А.,** Докл. АН СССР, 1954, 99, № 1, 137—140

Исследование процесса восстановления кислорода на Cu-катоде, покрытом тонкой пленкой электролита, при различных упругостях водяного пара над ним показало, что этот процесс облегчается с уменьшением относительной влажности. При влажности 66% и плотности тока 140 $\mu a/cm^2$ Cu совершенно не поляризуется. Опытным путем показано, что возможность облегчения процесса восстановления кислорода на катоде при уменьшении влажности за счет уменьшения толщины пленки исключается. Авторы считают, что такое увеличение скорости кислородной деполяризации при малых относительных влажностях в основном обусловливается увеличением скорости конвекционного переноса кислорода к металлич. поверхности. Предполагается, что механизм этого явления заключен в понижении т-ры, возникающем при испарении воды. Перепад т-р при испарении верхней части пленки вызывает перемешивание, которое усиливает доступ кислорода. И. М.

5724. **Бактериальное воздействие на подземные трубопроводы рассматривается как серьезная причина быстрой коррозии. Дьюбер** (Bacterial attack on buried piping regarded as serious cause of rapid corrosion. Deuber Carl G.), Gas J., 1953, 178, № 2, 31—35 (англ.)

Указывается, что явление бактериальной коррозии было обнаружено первоначально в Голландии в 1934 г., а затем в 1937 г. в США. Опасными считаются сульфатовосстанавливающие бактерии, восстанавливающие сульфаты до сульфидов, в особенности вызывают разрушение металла бактерии *Sporovibrio desulfuricans*, имеющие вид кривых стержней или спиральных палочек. В. П.

5725. **Анаэробная коррозия. Кеслер** (The anaerobic corrosion mystery. Kessler Dave), Purdue Engr, 1955, 50, № 6, 18, 58, 60 (англ.)

Описан процесс протекания анаэробной коррозии; последняя сопровождается графитизацией чугуна и по-

явлением каверн на стали. Характерной особенностью анаэробной коррозии является присутствие сульфидов. Перечисляются возможные источники серы, образующей сульфиды. Анаэробные бактерии, стимулирующие коррозию, имеют размеры от 0,5—1 до 2—5 μ. Наиболее благоприятна для их развития нейтр. или близкая к ней среда. Однако они могут существовать и в щел. условиях до pH 11,7. Особенностями физиологии вида этих бактерий *Sporovibrio desulfuricans* является наличие межмолекулярного дыхания, существование только при анаэробных условиях и развитие при низких окислительно-восстановительных потенциалах. Эти бактерии являются единственными из известных живых организмов, которые могут восстанавливать сульфаты до сульфидов. *S. desulfuricans* очень стойки к обычным антисептикам, таким как хлор, лизол и фенол. Стрептомицин на них не влияет, а пенициллин не может применяться из-за присутствия железного иона. Наиболее обещающими замедлителями являются теллуровокислый калий, цетилпиридинбромид, *о*-нитрофенол и бихромат калия. В. П.

5726. Коррозия железа в контакте с бензином или керосином и с водным раствором электролита, содержащим добавки хромата калия. Кротов И. В., Хочадурова Т. М., Ж. прикл. химии, 1953, 26, № 6, 605—611

Исследование коррозии железа, находящегося в контакте с водн. р-ром электролита и жидким горючим (авиабензин, крекинг-бензин, керосин), показало, что величина и характер коррозии мало зависят от вида горючего. Добавка K_2CrO_4 к водн. фазе резко снижает коррозию. В случае дистилл. воды коррозия при конц-ии 0,5 н. K_2CrO_4 подавляется целиком. При добавке K_2CrO_4 к р-рам солей, находящимся в контакте с жидким горючим, общая коррозия переходит в местную. Делается вывод, что K_2CrO_4 можно применять в качестве замедлителя коррозии железа в контакте с водн. фазой и с горючими, если водн. фаза не содержит заметного кол-ва солей. В. Г.

5727. Кислото- и щелочестойкость модифицированного чугуна. Варга, Яношши (A módosított öntöttvas sav- és lúgállóságának vizsgálata. Varga Ferenc, Jánossy Kármér), Kohász. lapok, 1954, 9, № 12, Öntöde, 275—280 (венг.; резюме русс., нем., англ.)

Указывается, что основным условием стойкости чугуна (Ч) в к-тах и щелочах любой конц-ии является его плотная, однородная, чистоперлитная структура. Мелкозернистый графит, а также повышенная прочность, как правило, увеличивают хим. стойкость Ч. В большинстве случаев Ч, модифицированный CaSi, обладает большей коррозионной стойкостью, чем Ч, модифицированный FeSi. Скорость растворения в некоторых р-рах увеличивается, в других уменьшается со временем. В. Л.

5728. Коррозионная усталость металла. Томашов Н. Д., Титов В. А., Сб. Моск. ин-та стали, 1954, 32, 331—345

Исследование канатной проволоки из среднеуглеродистой стали в р-ре 0,1 н. NaCl при напряжении 50*кг/мм*², частоте перемены напряжений 7500 циклов в минуту и 20° показало: что электродный потенциал усталостно-напряженного образца разблагораживался по сравнению с ненапряженным; с увеличением частоты циклов от 500 до 9000 в минуту сопротивление коррозионно-усталостному разрушению (скур) растет; остаточная прочность в морской воде практически неизменна до 50 000 циклов, после чего резко сокращается; увеличение конц-ии H_2SO_4 и NaCl уменьшает скур, H_2O_2 при малых конц-иях уменьшает скур, при больших — увеличивает его, $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ уже при малых конц-иях увеличивают скур; азотирование снижает скур, поверхностное упрочнение дробеструйной обработкой увеличивает скур. В. Р.

5729. Образование хрупкости в листовой котельной стали. Скорер (Boiler plate embrittlement. Scorer Sydney D.), Mech. World and Engng Rec., 1953, **133**, № 3413, 558—559 (англ.)

В отличие от обычных теорий, объясняющих образование хрупкости в листовой котельной стали в процессе эксплуатации, как результат воздействия NaOH на металл, находящийся под действием растягивающих усилий, автор высказывает предположение, что растрескивание котельной стали происходит вследствие высоких механич. напряжений, возникающих в заклепочных швах в связи с технологией изготовления и условиями эксплуатации этих швов. Автор высказывает сомнение в том, что хим. фактор принимает участие в процессе образования так называемой «каустич. хрупкости». И. Л.

5730. Случай разрушения трубок морской котельной установки в результате коррозионного растрескивания. Бэрер (Case history of failure of marine boiler tubes by stress corrosion cracking. Barer R. D.), Corrosion, 1955, 11, № 4, 18—24 (англ.)

Описан случай коррозионного растрескивания трубок котельной установки на одном канадском судне, который по мнению автора, объясняется концентрированием щелочи непосредственно на поверхности трубок котла при большой скорости парообразования. Большая скорость парообразования в отдельных трубках могла создаться в связи с закупоркой трубок перегревателя. То, что разрушившиеся трубки в процессе эксплуатации нагревались до т-р выше 800° и быстро охлаждались, доказано металлографич. исследованием трубок. Процесс коррозионного растрескивания может проходить и при сравнительно невысоких механич. напряжениях. В трубках существуют в основном внутренние напряжения, обусловленные технологией их изготовления. И. Л.

5731. Атмосферная коррозия и коррозия в напряженном состоянии сплавов системы алюминий — медь — магний и алюминий — магний — кремний в термически обработанном состоянии. Меткаф (Atmospheric corrosion and stess-corrosion of aluminium — copper — magnesium and aluminium — magnesium — silicon alloys in the fully heat-treated condition. Metcalff G. J.), J. Inst. Metals, 1953, **81**, № 6, Bull., 269—278 (англ.)

Коррозионные испытания в различных атмосферных условиях, в морской и речной водах Al-сплавов H10-WP (0,68% Mg, 0,98% Si) и H15-WP (3,81% Cu, 0,74% Mg, 0,95% Si, 0,54% Mn), подвергнутых старению при 175° (первый сплав) и при 170° (второй), показали, что наибольшая коррозия обоих сплавов отмечена в промышленной атмосфере Шеффильда. Снижение предела прочности в этих условиях после двух лет испытаний составляло ~11%, что соответствует проникновению коррозии вглубь на 0,3 *мм*. Напряженное состояние сплавов не влияет на скорость их коррозии, что объясняется тем, что коррозия преимущественно распространяется параллельно направлению механич. обработки металла; благодаря этому не происходит местной конц-ии напряжений. Скорость потери прочности образцов обоих сплавов, испытывавшихся в промышленной атмосфере Шеффильда, а также образцов сплава H15-WP, испытывавшихся в условиях морской атмосферы, со временем понижается; зависимость скорости потери прочности от времени — экспоненциальная. И. Л.

5732. Защита оросительных холодильников от коррозии и обрастания водорослями. Схамхарт (Bescherming van rekkoelers tegen corrosie en algen-

groei. Schamhart C.), Het gas, 1954, **74**, № 8, 171—172 (голл.)

Трубы оросительных газовых холодильников, защищенных Al- или Cu-анодами, покрылись только очень тонким слоем Ca-солей, не влияющих заметно на теплопередачу. Трубы незащищенного холодильника при т-ре воды 16—21° в течение 6—7 дней покрывались слоем водорослей в 1 *см*. При анодной защите расходуется гораздо меньше Cu, чем требуется $CuSO_4$ для подавления роста водорослей. К. Г.

5733. **Защита от коррозии внутренней поверхности воздухопроводов низкого давления. Эйзенстеккен** (Rostschutz des Rohrinnern von Niederdruckluftleitungen. Eisenstecken Franz), Glückauf, 1954, **90**, № 25/26, 651—661 (нем.)

Описана коррозия воздухопроводов, снабжающих сжатым воздухом пневмоприводы шахтного оборудования, вследствие образования в них конденсата, содержащего O_2, CO_2, H_2SO_3 и H_2SO_4. Величина pH этого конденсата составляет обычно 3,0—4,5, достигая иногда 1,5. Коррозия воздухопроводов вызывает также загрязнение сжатого воздуха частичками ржавчины. Указывается, что коррозия также была замечена после замены поршневых компрессоров турбовоздуходувками, вследствие отсутствия в сжатом воздухе, нагнетаемом турбомашинами, мельчайших капелек масла, образующих защитную пленку на поверхности металла воздухопроводов. Осушка воздуха недостаточно эффективна и связана с дополнительными затруднениями. Рекомендуется вновь сооружаемые воздухопроводы после тщательной очистки их поверхности от загрязнений и особенно от окалины защищать от коррозии путем нанесения двухслойного покрытия на битумной основе. Для действующих воздухопроводов рекомендуется впрыскивание (в нескольких точках) разбавленного р-ра KOH или NaOH в кол-ве, обеспечивающем щел. р-цию жидкости, вытекающей из конденсатоотводчиков (pH между 8 и 9). Этот же метод пригоден и для вновь сооруженных воздухопроводов, в том числе — снабженных защитным покрытием, для надежного предотвращения коррозии сварных швов и узлов со сложной конфигурацией, на которых защитное покрытие сравнительно быстро повреждается. А. М.

5734. **Проблемы использования алюминия как упаковочного метериала. Угони** (I problemi chimici dell'impiego dell'alluminio nell'imballaggio. Hugony E.), Imballaggio, 1955, **6**, № 27, 21—25 (итал.)

Обзорная статья по вопросам применения Al в качестве упаковочного материала с учетом сопротивляемости его коррозии. Ю. М.

5735. **Предотвращение коррозии конструированием.**— (Designing against corrosion.—), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 2, 48—51 (англ.)

Указывается, что коррозионные разрушения разнообразного оборудования можно также предупредить рациональным конструированием. И. М.

5736. **О почернении алюминия при воздействии жесткой воды и его предотвращение. Альтенполь** (Einiges zur sog. Brunnenwasserschwärzung des Aluminiums und ihrer Verhütung. Altenpohl D.), Metalloberfläche, 1955, 9, № 8, A118—A121 (нем.)

Способ получения на поверхности изделий из Al или из его сплавов (домашняя посуда, емкости, котлы и т. д.) прозрачного защитного слоя $Al_2O_3 \cdot H_2O$ толщиной 0,15—0,3 μ с целью предотвращения коричневой или черной окраски при соприкосновении изделий с горячей жесткой водопроводной водой и пищевыми продуктами состоит в следующем: изделия после предварительной очистки и травления в кислых (1 *л* 25%-ной HNO_3+40 *г* NaF) или щел. (5%-ный р-р NaOH, промывка в воде и осветление в 50%-ном р-ре HNO_3) р-рах обрабатывают кипячением в дистилл. воде в течение 15—20 мин. или водяным паром при т-ре 110—150° в течение 3—10 мин., или кипячением в течение 5—10 мин. в дистилл. воде с добавкой 20 *см*³ 10%-ного р-ра NH_4OH на 1 *л*. Кроме того, рекомендуется в домашних условиях применять более простой способ: нагревают изделие в течение часа при т-ре 75—85° в водопроводной воде, содержащей в 1 *л* 3 чайных ложки (~25 *г*) кристаллич. соды. При этом получается защитный слой молочного цвета. Описан способ определения присутствия указанной защитной пленки на поверхности изделий и даны рекомендации по очистке посуды без нарушения целостности слоя. П. Щ.

5737. **Поведение технических сортов железа в разных кислотах. Кёнигер** (Das Verhalten technischer Eisensorten in verschiedenen Säuren. Königer Anton), Giesserei, 1954, **41**, № 20, 522—527 (нем.)

Коррозия малоуглеродистой стали и чугуна в HCl (к-та) с увеличением времени уменьшается. В начальный период скорость растворения (СР) чугуна несколько выше СР стали. Через несколько мин. СР стали становится больше, чем СР чугуна. Уменьшение СР объясняется изменением электродного потенциала, при изменении конц-ии р-ра. Серый чугун в HNO_3 (30%) через несколько секунд пассивируется и его электродный потенциал приобретает положительное постоянное значение. В 25%-ной HNO_3 чугун пассивируется медленнее. В момент пассивации выделение газа на электроде мгновенно прекращается. Уменьшение конц-ии HNO_3 приводит к тому, что промежуток времени до наступления пассивного состояния увеличивается. Серый чугун может пассивироваться в 19,1%-ной HNO_3. Литейная корка способствует пассивации чугуна. При погружении чугуна с литейной коркой в HNO_3 в порах корки идет процесс окисления Fe HNO_3, а водород выделяется на Fe_3O_4, восстанавливая ее до FeO или даже чистого Fe. Графит также способствует пассивации чугуна. А. Ф.

5738. **Успехи в области химической обработки воды с целью усиления защиты от коррозии. Хазе** (Fortschritte in der chemischen Wasseraufbereitung mit dem Ziele erhöhten Korrosionsschutzes. Haase L. W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 3, 130—132 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассмотрены достижения последних лет в области водоподготовки с точки зрения защиты от коррозии металла. Основное внимание обращено на добавление к воде небольших кол-в замедлителей коррозии с учетом участия растворенных в воде в-в во вторичных коррозионных процессах. Отмечены улучшения в конструкции дозаторов, новые устройства для аэрации воды, применение добавок окислителей (нитраты, перманганат, хлор, двуокись хлора и т. д.), улучшение санитарно-гигиенич. свойств воды при добавлении небольших кол-в фосфатов, силикатов, фторидов и т. д. А. М.

5739. **Защита от коррозии мачт воздушных линий. Хебберлинг** (Rostschutz an Freileitungsmasten. Hebberling Hans), Elektrizitätswirtschaft, 1954, **53**, № 24, 811—813 (нем.)

См. также РЖХим, 1954, 12131

5740. **Временная защита машин и стальных деталей от коррозии. Мыронович** (Czasowe zabezpieczenie maszyn i narzędzi stalowych przed korozią. Myronowicz Marian), Przegl. mech., 1953, **12**, № 9, 322—324 (польск.)

Описываются защитные смазки и применение замедлителей коррозии. В. Л.

5741. **Электрохимические принципы металлических покрытий. Часть I. Электрохимические принципы коррозии. Шрейр** (Electrochemical principles of metallic coatings. Part I. Electrochemical principles of corrosion. Shreir L. L.), Industr. Finish. (London), 1955, 8, № 83, 261—262, 264, 266—267 (англ.)

5742. **Защита стали металлическими и неметаллическими покрытиями.** — (Protection of steel with metallic and non-metallic coatings. Annual conference of the Institute of Metal Finishing at Torquay.—), Iron and Coal Trades. Rev., 1955, 170, № 4, 547, 1281—1283 (англ.)

Сообщение о ежегодной конференции Института по отделке металлов в Торквее.

5743. **Защита металлических материалов. Варво** (Protezione del materiale metallico. Varvo Nicola), Chimica, 1954, 30, № 8, 255—258 (итал.)

5744. **Защита стали от атмосферной коррозии металлическими покрытиями. Гильберт** (The protection of steel against atmospheric corrosion by metallic coatings. Gilbert P. T.), Ind. chim. belge, 1954, 19, № 9, 923—930 (англ.; резюме голл., франц., нем.)

Приведены результаты многолетних коррозионных испытаний металлич. покрытий в атмосферных условиях. На скорость коррозии металлич. покрытий основное влияние оказывают относительная влажность и загрязненность атмосферы. Защитные свойства покрытий определяются в основном их толщиной и пористостью. Метод нанесения покрытий не оказывает существенного влияния на длительность их эксплуатации. Al-покрытия чаще всего наносятся металлизацией. Было замечено, что в начальный период испытания в атмосфере Al-покрытие по отношению к стали может быть катодным. Однако поры в Al-покрытии быстро заполняются продуктами коррозии, вследствие чего скорость коррозии стали тормозится и Al защищает сталь электрохимически. В индустриальной атмосфере Al-покрытие толщиной ~73 μ обеспечивает защиту стали в течение 11 лет и более; в атмосфере сельского и морского районов в течение 20 лет. Zn-покрытие толщиной ~70 μ в указанных условиях — соответственно 6—8 лет и 20 лет. В морской атмосфере Zn обнаруживает преимущество перед Al. Cd покрытия обладают высокой стойкостью во влажной атмосфере и широко применяются для защиты от коррозии деталей электроаппаратуры. Zn в этих условиях ведет себя хуже, чем Cd. В атмосфере индустриального района Cd покрытие толщиной 24 μ обеспечивает защиту стали в течение 0,7 лет, в сельской атмосфере 11 лет. В атмосферных условиях во многих случаях Cd ведет себя хуже, чем Zn. Pb-покрытия в атмосфере промышленного района более стойки, чем в сельской атмосфере. Это явление связано с образованием на поверхности Pb сульфатной пленки. Покрытие Pb-Sn (2% Sn) толщиной ~23 μ в индустриальной атмосфере не разрушается в течение 5—7 лет. Сплав Sn-Zn (20—30% Zn) применяется как заменитель Cd. Сплав можно паять, но в коррозионном отношении он ведет себя хуже, чем Zn. Гальванич. покрытие сплавом Sn-Ni (65% Sn) не тускнеет и износостойко. Защитные свойства покрытия Ni-Cr или Cu-Ni-Cr определяются в основном толщиной Ni. Ni-покрытие толщиной 24 μ обеспечивает более надежную защиту, чем двуслойное покрытие Cu-Ni той же толщины. А. Ф.

5745. **Очистка алюминия. Мак-Ки** (How to clean aluminum. McKee), Mod. Sanit., 1955, 7, № 1, 15—17, 42—47 (англ.)

Обобщены данные коррозионной стойкости и электрохимич. поведения Al в различных р-рах, а также причин потемнения Al в некоторых средах. Рекомендуются следующие средства очистки Al (или их комбинации): «Безопасные», не воздействующие на основной металл (патентованные кислотные и щел. р-ры, содержащие замедлители коррозии), травящие, «обновляющие поверхность» кислотные и щел. р-ры, абразивные средства, очистка паром и р-рителями и электролитич. очистка. Н. О.

5746. **Пароксаль-2 — новый обезжиривающий продукт. Ривьер** (Un nouveau produit de dégraissage: le paroxal 2. Rivière Georges), Rev. aluminium, 1954, 31, № 208, 101—102 (франц.; резюме англ., исп.)

Сложный р-р на основе фосфорной к-ты для обезжиривания и слабого травления легких металлов и сплавов, особенно больших поверхностей и изделий сложной конфигурации. Т. Ш.

5747. **Атмосферная коррозия электролитических Ni-Cr-осадков. Уэсли, Кнапп** (La corrosion atmosphérique des dépots électrolytiques de nickel-chrome. Wesley W. A., Knapp B. B.), Galvano, 1954, 23, № 214, 16—18 (франц.)

Изучена атмосферная коррозия Ni-покрытий в зависимости от микроструктуры, хим. состава, термич. обработки Ni и наличия тонкого слоя Cr на Ni-покрытии. Испытания проводились в атмосфере промышленных и морских районов в течение нескольких лет. Средняя потеря веса Ni-покрытия 25 μ в течение 5 лет в результате общей коррозии. Электролитич. Ni несколько хуже противостоит коррозии, чем прокатанный. Это связано с пористостью Ni-покрытия. Через 160 дней испытания Ni-Cr-покрытие имеет меньше коррозионных точек, чем Ni-осадок. Но если Cr-покрытие повреждено, то начинается коррозия Ni. Через 1 год Ni-Cr-покрытие прокорродировало больше, чем Ni. Форма, число и размер коррозионных точек различны в зависимости от структуры Ni (электролитич. или прокатанный) и от наличия Cr-слоя. С увеличением толщины Cr-слоя форма внешних изъязвлений изменяется. Показано, что Ni-покрытие на стали толщиной даже до 50 μ изменяет внешний вид вследствие коррозии во всех атмосферах. Ni-Cr-покрытие теряет блеск. Коррозия Ni в промышленной атмосфере сильно замедляется, когда в Ni-покрытии имеется несколько % Fe (сплав), хотя при наличии Cr-слоя этого не наблюдается. Высказывается мнение возможности подбора других добавок металлов к Ni-покрытию, способных повысить стойкость Ni в присутствии Cr. З. С.

5748. **Исследования в области металлизации неметаллов. Часть I. Никель-сульфатно-пиридиновая ванна. Чакраборти, Банерджи** (Studies on metallizing of non-metals. Part I. Nickel sulphate-pyridine bath. Chakraborty K., Banerjee T.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, B13, № 6, 433—440 (англ.)

Исследуется подслой для гальванич. покрытий на основе известково-натриевого силикатного стекла, содержащего (в вес. %): SiO_2 69,47, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 1,23, CaO 7,4, $K_2O + Na_2O$ 14,71, MgO 5,34, в р-ре, состоящем из $NiSO_4$, пиридина и $Na_2S_2O_3$. Рассматривается влияние предварительной обработки в р-ре $SnCl_2$, подкисленном HCl (к-та), на природу и состав микропленки (M), оптимальные конц-ии компонентов, изменение состава, толщины и характера M с повышением т-ры р-ра, сцепление между неметаллич. подслоем и M и между M и гальванич. покрытием. Е. З.

5749. **Металлизация как способ защиты от коррозии. Ашбель Б. И.** В сб.: Материалы гор.-техн. конференции, 1953 (Всес. науч. инж.-техн. о-во машиностроителей. Новосибир. отд.), Новосибирск, Книгоиздат, 1954, 266—280

Рассматривается технология металлизации распылением и антикоррозионные свойства Zn- и Al-покрытий. В. Р.

5750. **Тенденции в гальванизации горячим погружением** (Les tendances en galvanisation par inmersion a chaud), Galvano, 1955, 24, № 219, 31—32 (франц.)

Статья обзорного характера по современным способам горячего цинкования. З. С.

5751. **О равномерности цинковых покрытий, получаемых при горячем цинковании. Заутте р** (Über die gleichmäßige Zinkauflage beim Feuerverzinken. Sautter F.), Metalloberfläche, 1954, 8, № 10, B156—B157 (нем.)

Описание исследований в области распределения Zn-покрытий по поверхности изделий и условий, позволяющих снижать потери Zn при горячем цинковании. Отмечается, что экономия Zn, достигающая 27%, может быть получена путем уменьшения продолжительности процесса цинкования, промывкой изделий после травления и переработки Zn-дросса. Е. З.

5752. **Защитное покрытие из нионеля. Часть I. Френд** (Nionel reference sheet. Part I. Friend W. Z.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 5, 66 (англ.)

Коррозионностойкий сплав нионель состава (в %): Ni 40, Cr 21, Te 31, Mo 3, Cu 1,75, Mn 0,60, Si 0,40, C 0,5 стоек ко всем к-там, кроме HCl (к-та) и галогенов. М. М.

5753. **Химическое никелирование. Трегорд** (Förnickling genom kemisk reduktion. Trägårdh U no), Tekn. tidskr., 1955, 85, № 15, 337—338 (швед.)

Найдено, что когда соотношение между содержанием Ni и гипофосфита Na в р-ре составляет 0,25—0,6, конц-ия NaH_2PO_2 равна 0,15—0,35 *М/л*; pH соответствует 4,6—5,5 и конц-ия ацетата Na 0,125 *М/л*. Р-цию ведут при ~90°. М. Г.

5754. **Футеровка бетоном циклонов для лигнина. Попугаев Д. М., Сынчиков Д. И.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 26

Во избежание быстрого износа и коррозии стенок стальных циклонов, применяемых для выгрузки лигнина, рекомендуется футеровка их слоем бетона толщиной 80 *мм*. Бетон составляют из 58 ч. цемента «500» и 38 ч. шамота, смешанного с гравием и после схватывания железнят его поверхность р-ром 2 ч. цемента и 1 ч. шамота. Описана конструкция подобной футеровки с успехом применяемой на Онежском гидролизном з-де. В. Л.

5755. **Коррозионное действие растворов сульфатов на аэрированный бетон. Мазур, Карабон** (Działanie korozyjne roztworów siarczanów na beton napowietrzony. Mazur Stanisław, Karabon Bohdan), Mater. budowl., 1955, 10, № 3, 76—79 (польск.)

Общие данные о причинах коррозии (К) бетона (Б) р-рами сульфатов, а также результаты исследования воздействия сульфатов на так называемый аэрированный Б. Опыты проводились с Б трех сортов: 1) обычным с прочностью $R_{сэн} = 140$ *кГ/см*², 2) «аэрированным» с содержанием воздуха (СВ) 3,62% и $R_{сэн} = 140$ *кГ/см*², 3) «аэрированным» с СВ 4,52% и $R_{сэн} = 120$ *кГ/см*². Спустя 24 часа после изготовления образцы увлажняли в течение 7 суток, а затем высушивали в течение 28 дней. Испытание части образцов на сжатие показало следующие величины: 1) 157,40 *кГ/см*², 2) 142,50 *кГ/см*², 3) 119,00 *кГ/см*². Длительные испытания (10 мес.) в 5%-ном р-ре Na_2SO_4 показали, что лучшей сопротивляемостью обладает 3-й образец. В. Л.

5756. **Борьба с коррозией и эрозией и снижение температуры металла в баках и в трубопроводах с помощью монолитных покрытий. Брадбери** (Fighting corrosion, erosion, and reducing metal temperatures in vessels and lines with monolithic linings. Bradbury Walter A.), Petrol. Eng., 1954, 26, № 9, C-57 — C-58, C-60 — C-62, C-64 (англ.)

Описан способ применения комбинированного покрытия для защиты от коррозии, эрозии и воздействия высокой т-ры стальных корпусов аппаратов, предназначенных для каталитич. расщепления углеводородов. К стальному корпусу аппарата приваривают Т-образные детали, армирующие защитное покрытие. Стержни этих деталей изготовлены из Cr-Ni-стали 18-8; прямоугольная головка — из углеродистой стали. Кроме того, к корпусу аппарата приварены плоские стержни углеродистой стали, затрудняющие просачивание паров. Первый слой покрытия, непосредственно прилегающий к корпусу аппарата, состоит из бетона (отношение цемент : песок 1 : 3), имеет толщину 25 *мм* и армирован проволочной сеткой с ячейками 76 × 76 *мм*. Второй слой толщиной 50 *мм* состоит из изоляционного торкрета, усиленного такой же проволочной сеткой. Третий, внутренний слой толщиной 25 *мм* состоит из отражательного торкрета, усиленного стальной арматурой. Покрытие снижает т-ру наружной поверхности стального корпуса аппарата при т-ре рабочей среды от 515 до 88—222° в зависимости от атмосферных условий (дождь, солнечное излучение, скорость ветра и т. д.). Т-ра внутренней поверхности стенки корпуса аппарата при всех условиях поддерживается ниже 340°. Покрытие служит в условиях воздействия на него рабочей среды (углеводороды и катализатор), при высокой т-ре, переменных значениях скорости движения и вязкости среды ~3 лет, а в аппаратах для произ-ва катализатора 6 лет. Минимум коррозии углеродистой стали под покрытием наблюдается на внутренней поверхности корпуса при т-рах от 150 до 232°. А. М.

5757. **Опыт применения асбовинила в качестве антикоррозионного материала. Рычков А. И., Клинов И. Я.**, Хим. пром-сть, 1954, № 8, 492—493

Асбовиниловая масса (АМ), т. е. смесь лака этиноль и измельченного асбеста, находит широкое применение как заменитель свинца и других цветных металлов, силикатных плиток. АМ имеет преимущества перед фаолитом и винипластом: хорошее сцепление с металлом, бетоном, керамикой; легкость нанесения обычными штукатурными методами; отверждаемость как при нагреве, так и при комнатной т-ре; хим. стойкость к большинству агрессивных сред в интервале т-р от —50° до +120°, возможность применения для защиты от коррозии деталей сложной конфигурации. Из АМ можно изготовлять трубы, тройники, различные детали хим. аппаратуры. АМ обладает хим. стойкостью к сернистому газу, к H_2SO_4 слабых и средних конц-ий, HCl (к-та) всех конц-ий, хлоргазу, слабым р-рам щелочей и др., но разрушается при действии HNO_3 и др. окислителей, крепкой H_2SO_4, HF (газ) и HF (к-ты) и некоторых органич. сред. Описывается метод нанесения защитного покрытия АМ, и приводятся правила техники безопасности при работе с лаком этиноль и АМ. И. Б.

5758. **Об эффективности покрытия. Палмер** (Give your pipe coating a chance. Palmer Warren D.), Pipe Line News, 1955, 27, № 5, 45—46, 48, 2-A (англ.)

Защита трубопроводов от коррозии битумными покрытиями. В. П.

5759. **Окраска металлических частей сооружений.—** (Painting metals in buildings.—), Civil and Struct. Engrs Rev., 1955, 9, № 3, 127—131 (англ.)

5760. **Окись цинка и противокоррозионная защита. Фулон** (Zinkoxyd und Korrosionsschutz. Foulon A.), Metall, 1955, 9, № 3/4, 123 (нем.)

Указывается, что введение ZnO, особенно вместо

с $PbSO_4$ $Pb(OH)_2$ в краску в качестве пигмента, улучшает прочность, пластичность и адгезию красок, а также их коррозионную стойкость против газов и паров. ZnO защищает также лакокрасочную пленку от старения. В. Г.

5761. **Применение угля и графита в химическом машиностроении.** Лёбель (Folosirea cărbunelui şi a grafitului în construcţia utilajului chimic. Löbel M.), Rev. chim., 1954, 5, № 1, 15—26 (рум., резюме русск.)

Рассматриваются физ. и хим. свойства угля и графита, их структура, способы получения и области применения. Описана технология изготовления графита и угля (обычных, пористых и пропитанных фенолформальдегидными смолами и кремнийорганическими соединениями) и приводятся их характеристики. Перечислен ряд примеров использования полученных материалов для изготовления различного оборудования для металлургической, текстильной, бумажной и хим. пром-сти. Я. М.

5762. **Электрографит и уголь в химическом аппаратостроении.** Вейнер (Elektrographit und Hartbrandkohle im chemischen Apparatebau. Weiner Robert), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 2, 41—46 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Обзор. Произ-во обожженных «Durabon» и графитированных «Diabon» углеродистых материалов, применяемых в хим. аппаратостроении Германии. Описаны основные свойства указанных материалов, применение их в пром-сти. О. К.

5763. **Графинерт — новый конструкционный материал для химической аппаратуры.—** (Grafinertul un nou material de constructie pentru utilajul chimic.—), Rev. chim., 1955, 6, № 2, 105—106 (рум.)

Получен новый материал — графинерт (I) путем прессования при давл. 50—500 *кг/см²* смеси, состоящей из графитного порошка с высокомолекулярными в-вами в качестве связующего. Последними служат термореактивные смолы, полученные при конденсации фенола, мочевины, меламина с формальдегидом, фурфуролом и др. В зависимости от соотношения графита к связующему, вида применяемого связующего в-ва, измельченности графита, давления и времени прессования можно получить I с различной хим. стойкостью, а также различными механич., электрич. и термич. свойствами. Из I можно изготовлять теплообменники, абсорберы, ректификационные колонны, вентиляторы, эксгаустеры, трубопроводы, краны, кольца Рашига, а также плитки для футеровки реакторов и емкостей. Обладая пониженной пористостью и одинаковой электропроводностью с графитом I может использоваться для изготовления электродов для электролиза NaCl. Опыты показали высокую хим. стойкость I по отношению к минер. к-там различной конц-ии, спиртам и органич. р-рителям. I легко прессуется, отличается прочностью, хорошо сопротивляется ударным нагрузкам, хорошо обрабатывается, дешев и может служить в качестве заменителя дорогостоящих легированных сплавов. Я. М.

5764. **Достижения в области производства стали (конструкции для повышения срока службы травильных установок).** Ревилок (Progress in steelmaking design for longer pickling equipment life. Revilock J. F.), Steel., 1953, 133, № 25, 84, 86, 88 (англ.)

Использование угля или графита для травильных установок, применяемых в произ-ве стальной ленты или стальных листов, позволяет повысить срок службы установок. Для крышки струйного устройства ванны травления успешно применяется графит, известный под маркой «Карбайт». Углеродистыми блоками целесообразно футеровать травильные ванны. Для изготовления погруженных в р-р нагревателей можно также использовать графит, но только при соответствующей конструкции, исключающей возможность повреждения нагревателей изделиями. Графит успешно применяется для изготовления кислотоупорных труб и корпусов насосов; сочетание обычного графита с «Карбайт» целесообразно для рольгангов травильных цехов; их срок службы длится несколько лет, в то время как эксплуатационный срок рольгангов из нержавеющей стали не превышает 8—12 месяцев. Д. Н.

5765. **Торможение процесса коррозии и замедлители коррозии.** Фишер (Inhibition und Inhibitoren. Fischer Hellmuth), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 1, 26—32 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассматривается механизм действия физ. и хим. замедлителей коррозии (ЗК). Физ. ЗК адсорбируются на поверхности металла и обволакивают ее, как напр., в случае коррозии с выделением водорода. Хим. ЗК реагируют с металлом, давая на его поверхности тонкие (иногда в несколько молекулярных слоев) защитные пленки. Хим. ЗК могут оказывать защитное действие, взаимодействуя не с металлом, а с коррозионноактивной средой. Хим. ЗК могут применяться в процессах коррозии с кислородной деполяризацией. В. Г.

5766. **Замедлители коррозии.** Кланг, Георгицэ (Inhibitorii coroziunii. Klang M., Gheorghiţă Lidia), Rev. chim., 1955, 6, № 2, 72—77 (рум.; резюме русс.)

Обзор методов защиты от коррозии различными замедлителями с указанием областей их применения, оптимальных конц-ий и механизма их действия. Я. В.

5767. **Процессы, происходящие в пограничном слое между железом и лаком и влияние, оказываемое замедлителями коррозии.** Блом (Processen in de grenslaag tussen ijzer en verflaag en de beïnfloeding hiervan door inhibitors. Blom A. V.), Verfkroniek, 1955, 28, № 4, 89—92 (голл.; резюме нем., англ.)

5768. **Применение замедлителей коррозии при переработке нефти.** Шервуд (Korrosionsinhibitoren in der Erdölraffination. Sherwood P. W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 1, 2—6 (нем.; резюме англ., франц.)

Кратко описан механизм защитного действия различных замедлителей коррозии (ЗК). Анодные ЗК (хроматы, нитриты, силикаты и т. д.) применяются при малом содержании кислорода в агрессивной среде. Наличие иона гидроксила усиливает защитное действие ЗК. Приводятся минимально допустимые конц-ии хромата и нитрита, необходимые для полной защиты металла от действия хлоридов и сульфатов, Хроматы и нитриты не применяются в жесткой и питьевой воде. Катодные ЗК в отличие от анодных при малых конц-иях не ускоряют процессы коррозии. Защитная пленка из $CaCO_3$ ухудшает теплообмен. В этом случае целесообразно применение фосфатов или их комплексных солей. Перемешивание коррозионной среды снижает кол-во как катодного, так и анодного ЗК, необходимого для полной защиты металла. В качестве ЗК применяются также органич. соединения (бензоат натрия, соли органич. к-т, азотосодержащие соединения и др.). Комбинация бензоата с $NaNO_2$ применяется для предотвращения коррозии охладительных систем, заполненных антифризом. Полная защита стали в турбинном масле достигается при конц-ии стеарата Mg в 0,01%. При защите нефтяных трубопроводов от агрессивных вод миним. конц-ия $NaNO_2$ должна составить 0,06%. В. Г.

5769. **Основы коррозии подземных сооружений.** Костанцо (Le basi fondamentali delle prove sulle strutture soggette a corrosione. Costan-

zo F. E.), Metano, 1955, 9, № 4, 237—245 (итал.; резюме франц., англ., нем., исп.)

Популярное изложение основ электрохим. коррозии металлов и методов осуществления катодной и дренажной защиты. В. П.

5770. **Защита от коррозии подземных металлических сооружений.**— (La difesa dalla corrosione delle strutture metalliche interrate.—), Costruz. metall., 1954, 6, № 5, 30—35 (итал.)

Сравнительный анализ разных методов защиты показал, что наиболее эффективным и в то же время относительно дешевым средством предохранения подземных металлич. трубопроводов от коррозии является катодная защита. Н. Д.

5771. **Коррозия подземных кабелей. Мак-Кей** (Corrosion of underground cables. McKay Harold B.), Telephony, 1955, 148, № 19, 20—22, 40, 42 (англ.)

Статья общего характера по вопросам коррозии подземных кабелей с изложением основ электрохим. теории коррозии металлов. В. П.

5772. **Основы катодной защиты с точки зрения ее применения для морских судов и сооружений. Штейнрат** (Die Grundlagen des kathodischen Schutzverfahrens im Hinblick auf seine Anwendungsmöglichkeit im Schiff-und Seewasserbau. Steinrath H.), Schiff und Hafen, 1955, 7, № 2, 87—90 (нем.)

Указывается, что для защиты подземных сооружений достаточно, если потенциал металл—почва снижается до —0,5 или —0,53 *в* по нормальному водородному электроду сравнения. Плотность тока, отвечающая указанному выше потенциалу, должна быть равна для неизолированной стали 0,06 *а/м*^{2} в условиях движущейся пресной воды и 0,15 *а/м*^{2} для морской воды. В качестве материала для гальванич. анодов применяются Zn, Mg или Al. При сопротивлении электролита не выше 2000 *ом/см* применяется Zn, а Mg и Al — не выше 5000—6000 *ом/см*. На стальных поверхностях в морской воде быстро образуется защитный слой, если плотность тока дается в 0,58—3,8 *а/м*^{2}, или практически 1—2 *а/м*^{2}. Этот слой, состоящий из карбонатов и гидратов окиси Mg и Ca, позволяет поддерживать в дальнейшем защиту при плотности тока в 0,023—0,030 *а/м*^{2}. Указывается также на широкое практич. применение катодной защиты для корпусов судов и танков морских танкеров. Приводится содержание американского патента по защите танков с применением Zn-фольги. Пачка листов такой фольги толщиной 0,15—0,35 *мм*, играя роль гальванич. анода, прикрепляется к стенке танка голым контактом. В. П.

5773. **Соображения по предупреждению коррозии судов в морской воде при помощи катодных защитных покрытий. Андерс** (Betrachtungen zur Korrosionsverhütung an Schiffen in Seewasser mittels kathodischer Schutzschichten. Anders H.), Schiff und Hafen, 1955, 7, № 3, 167—168 (нем.)

Краткие основы катодной защиты морских судов главным образом при помощи Zn- и Mg-анодов. Указание на необходимость применения около анода надежного электроизолирующего защитного слоя, напр. из полихлорвинила. Последний позволяет снизить расход защитного тока вдвое. В. П.

5774. **Методы борьбы с коррозией подземных трубопроводов. Венсан-Жено** (Aspect de la lutte contre la corrosion des pipelines souterrains. Vincent-Genod J.), Travaux, 1955, 39, № 247, 445—457 (франц.)

Описываются методы борьбы с подземной коррозией стальных трубопроводов во Франции. Предварительно измеряется уд. сопротивление почвы, показатель pH и величина потенциала металл — почва. Почва считается агрессивной при сопротивлениях ниже 20 *ом/м*, находящейся под сомнением при сопротивлениях от 20 до 80 *ом/м* и неагрессивной при сопротивлениях выше 80 *ом/м*. Важным показателем являются результаты обследования существующих соседних подземных сооружений. Применяемые защитные покрытия обычно выполняются из каменноугольной или нефтебитумной эмали, наносимой при 150—250°. Отдельный слой дает толщину 1,5—4 *мм*. Наносится покрытие или в поле, или на полузаводской установке. Электрич. сопротивление такого покрытия было на трубопроводе Гавр — Париж в пределах 2500—100 000 *ом/м*^{2}, в среднем 10 000 *ом/м*^{2}. Активной защитой трубопровода является дополнительное применение системы катодной защиты. Критерием защиты считается потенциал труба — почва —0,85 *в*, измеренный по медносульфатному электроду. Защита осуществляется или при питании с выпрямителями, или с применением Mg-анодов. Борьба с блуждающими токами ведется устройством электрич. дренажа. Обращается внимание на возможное вредное действие электрич. методов защиты на соседние подземные сооружения. Описываются условия эксплуатации систем защиты и техника измерений на них. Для защиты от внутренней коррозии применяются замедлители коррозии. В. П.

5775. **Причина коррозии железных труб. Калман** (Why ferrous pipe corrodes. Kulman Frank E.), Gas. Age, 1955, 115, № 10, 26—29 (англ.)

Обработка результатов опроса 28 компаний, имеющих подземные трубопроводы, о причинах коррозии показала, что на трубопроводах большинства компаний имеются блуждающие токи, источниками которых являются главным образом электрич. ж. д. и лишь в меньшей степени промышленные установки. Во всех случаях имеются работающие вблизи катодные установки. Методы установления наличия блуждающих токов были основаны на применении различных электрич. измерений. Однако участие блуждающих токов в общей коррозии считается весьма небольшим. В 21 случае оно составляет не больше 19% от общей коррозии и лишь в одном больше 60%. Электрохим. коррозия из-за контакта различных металлов была установлена в 24 случаях. Это происходило главным образом из-за присоединения новых труб к старым и разнородного контакта. В 23 случаях коррозия была связана с наличием низкого сопротивления у почвы. Для 19 случаев почвенные условия являются основными причинами коррозии. Почти все компании отмечают недостаточность существующих методов испытания на наличие биокоррозии и желательность разработки улучшенных методов исследования для установления наличия других видов коррозии. В числе вопросов был также вопрос о том, необходимо ли применение удаленного электрода при измерениях потенциала труба — почва. В. П.

5776. **Защита железа от почвенной коррозии при помощи замедлителя «Enzisa». Маркович** (Ispitivanje zaštitnog djelovanja «Enzisa» kod korozije zlljeza u tlu. Markovič T.), Nafta (Zagreb), 1954, 5, № 10, 282—286 (хорв.; резюме нем.)

5777. **Оценка состояния автоклавов и их защита. Канаван, Паркер** (Safety evaluation and protection of digesters. Canavan H. M., Parker W. B.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1954, 7, № 4, 30—34, 130 (англ.)

Предлагается производить систематич. осмотр автоклавов и определение толщины их стенок с целью оценки состояния автоклавов и определения срока их годности. Рассматриваются также некоторые меры предохранения автоклавов от возможных аварий. И. Л.

5778. Многошпиндельный аппарат для испытаний сталей на коррозию в проточной воде. Тимербулатов М. Г., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 8, 998—999

Описан аппарат, с помощью которого можно одновременно испытывать большое кол-во образцов на коррозию. Плоские или цилиндрич. образцы по 12—16 штук зажимаются пакетами между двумя текстолитовыми дисками и помещаются в прямоугольный бак из нержавеющей стали, через который непрерывно пропускается водопроводная вода. В бак помещается одновременно десять пакетов, вращающихся со скоростью 100 об/мин. В. Р.

5779. Методика электрохимического исследования атмосферной коррозии металлов. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 4, 437—442

Предлагается установка для электрохим. исследований процессов, протекающих на металлах под тонкой пленкой электролита, представляет собой герметич. камеру из плексигласа, помещенную в термостат (20±0,01°). Для сохранения неизменной толщины пленки в камере поддерживается относительная влажность 98%. Такая влажность создается насыщ. р-ром $CaSO_4 \cdot 5H_2O$, находящимся на дне камеры. Пленка на образце создается нанесением микропипеткой определенного кол-ва электролита. Для контроля толщины пленки предложено два метода (для разб. и для насыщ. р-ров). Испытуемый электрод армируется в стеклянный держатель. В целях устранения влияния мениска на толщину пленки над металлом поверхность держателя делается в несколько раз больше, чем поверхность металла. Испытуемый электрод при поляризации соединяется со вспомогательным электродом посредством спец. электролитич. ключей. Приведенный эксперимен. материал указывает, что скорость электрохим. процессов зависит от толщины пленки электролита. Н. И.

5780 К. Коррозия и окисление металлических материалов. Изд. 2-е. Примус (Korose a oxydace kovových materiálů. 2 vyd. Primus František. 60 s., Praha, SNTL, 1954, 4. № 12 Kčs) (чеш.)

5781 К. Декоративные покрытия металлов. Эйчис А. П. Киев, Машгиз, 1955, 156 стр. с илл., 5 р. 35 к.

5782 К. Коррозия морских нефтепромысловых сооружений и катодная защита. Фархадов А. А. Баку, Азнефтеиздат, 1955, 160 стр. с илл., 4 руб.

5783 К. Коррозия и защита металлов. Часть I. Чупр (Korose a ochrana kovů. 1 část. Cupr Václav. 253 s., obr., Praha, SPN, 1954, **22**, 70 Kčs.) (чеш.)

5784 К. Методы исследования процессов электроосаждения металлов. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. М., Изд-во АН СССР, 1955, 252 стр. с илл. 9 р. 70 к.

5785 П. Способ предупреждения коррозии дымовыми газами жаростойких металлических деталей, напр., кипятильных или дымогарных труб. Штауффер (Förfarande för att hindra förstöring av värmebeständiga metalldelar, särskilt av upphettarrör, genom förbränningsgaser, askbeståndsdelar och dylikt. Stauffer W.) [Aktiengesellschaft für technische Studien]. Швед. пат. 144239, 23.02.54

Патентуется способ предупреждения коррозии дымовыми газами, золой и т. п. металлич. деталей топок, в особенности кипятильных и дымогарных труб, отличающийся тем, что в топку вводят неорганич. галогенное соединение элемента II группы периодической системы, практически не вызывающее коррозии металла при указанной т-ре и вступающее в р-цию с агрессивными компонентами дымовых газов и золы, превращая их в летучие галогениды. К. Г.

5786 П. Способ получения внутренней пленки окиси металла в многослойных изделиях. Вейнрих (Method of producing an intermediate metallic oxide film in a multiple layer article. Weinrich Arthur R.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2628921, 17.02.53

Способ изготовления многослойных изделий с внутренней окисной пленкой, которая окисляется после нанесения на нее наружного слоя. Изделие, на которое хотят нанести слой, устанавливают в вакуумной камере, в которой возгоняют легко окисляемый металл, сублимирующийся на несущей поверхности предмета, образует подлежащую окислению пленку. Затем таким же образом на пленку металла наносят слой такого в-ва, которое само не окисляется, но является проницаемым для кислорода при повышенных т-рах. Выключают (сбрасывают) вакуум в камере и в окислительной среде выдерживают предмет при повышенной т-ре. Продолжительность нагрева определяется в зависимости от толщины пленок так, чтобы внутренний слой по всей глубине полностью окислялся без существенного окисления внешнего слоя. Ж. К.

5787 П. Способ получения изделий, обладающих высоким сопротивлением коррозионной усталости. Беккер, Девес, Штейнберг (Verfahren zum Herstellen von Gegenständen, die in Gegenwart korrodierender Mittel von hoher Wechselfestigkeit sein sollen. Becker Gottfried, Daeves Karl, Steinberg Fritz) [Deutsche Edelstahlwerke A.-G.]. Пат. ГФР 879638 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3104 (нем.)]

Для повышения коррозионной стойкости в условиях воздействия переменных нагрузок изделия предлагается создание диффузионного слоя с высоким содержанием Cr. После насыщения Cr поверхность изделия полируют. Е. З.

5788 П. Защитное покрытие, стойкое против коррозии. Хасс (Korrosionsbeständige Schutzschicht. Hass Georg). Пат. ГФР 907965, 01.04.54 [Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 7, 356 (нем.)]

Патентуется покрытие, наносимое из паровой фазы и содержащее кремний и кислород в приблизительно равных атомарных соотношениях. Путем последующей окислительной обработки эти элементы полностью или частично переходят в SiO_2. Такое антикоррозионное покрытие нашло применение в аппаратостроении. П. В.

5789 П. Методы борьбы с повреждением внутренней поверхности газопроводов из-за пыли и ржавчины. Мецгер, Шмид (Verfahren zur Verhinderung von Störungen durch Flugstaub, Rost und dergleichen im Innern von gasführenden Leitungen. Mezger Robert, Schmid Eberhard) [Fa. Paul Lechler]. Пат. ГФР 886710, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11092 (нем.)]

Влажная зона и зона переменной влажности трубопроводов покрывается маслами минер. или животного происхождения или битумом, асфальтом, песком, смолой. Покрытие наносится в виде эмульсии (иногда водн.) распылением. Применяемый состав перед нанесением нагревается под давлением до такой степени, чтобы по выходе из сопла он находился в парообразном состоянии. В. Г.

5790 П. Защитный слой для оборудования, используемого при транспортировке алюминия. Риммер, Янг (Protective wash for aluminum handling equipment. Rimmer Ralph H., Young George M.) [Aluminium Laboratories Ltd.] Канад. пат. 491485 24.03.53 (англ.)

Защитная промывка для оборудования, используемого при транспортировке расплавленного Al, содержит тонкоразмельченную Al_2O_3 со средним диам. частиц <5 μ и Na_2SiO_3, улучшающий сцепление между предохраняемой поверхностью и промывкой. Основной составляющей защитного покрытия является Al_2O_3 со средним диам. частиц <5 μ. Е. К.

5791 П. **Способ получения жаростойких антикоррозионных покрытий с высоким коэффициентом излучения для электронагревательных устройств.** Волль (Verfahren zur Erzielung eines temperaturbeständigen Korrosionsschutzes mit hoher Strahlungszahl fur Elektroheizgeräte. Woll Philipp) [Voigt und Haeffner A.-G.]. Пат. ГФР 877526, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 22, 4941 (нем.)]

Патентуется гальванопокрытие или покрытие распылением, напр., Zn или Al, железной основы с последующей хим. или электрохим. обработкой, напр., фосфатированием или оксидированием, и окрашиванием в черный цвет. Е. З.

5792 П. **Усовершенствование процессов покрытия металлических изделий защитным металлом** (Perfectionnements aux procédés de recouvrement des pièces métalliques par une couche d'un métal protecteur) [Cie Cle de Télégraphie sans fil]. Франц. пат. 1056488, 26.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 210 (нем.)]

После восстановления находящегося на поверхности изделий окисного слоя производится гальванопокрытие Au, которое затем в результате термич. обработки диффундирует вглубь металла. Способ применяют для получения проволоки, идущей на изготовление сеток электронных ламп. Е. З.

5793 П. **Металлизация.** Клаф, Годли (Coating. Clough, Philip J., Godley Philip 2-nd) [National Research Corp.]. Пат. США, 2703334, 1.03.55

Описан выдерживающий смачивание алюминием подогреватель (фитиль) для испарения Al в установке для металлизации осажденными парами. Подогревателем служит угольный стержень, покрытый слоем, содержащим карбид одного из следующих металлов: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta. Стержень тщательно очищен от летучих и газообразующих в-в. Г. С.

5794 П. **Способ достижения большой сопротивляемости металлических изделий к образованию на их поверхности окисного слоя.** Шульце (Förfarande för uppnående av stor motståndskraft mot oxidskiktsbildning hos metallföremål. Schulze H.) [Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G.]. Швед. пат. 143929, 2.02.54

Патентуемый способ повышения сопротивляемости окислению металлоизделий, подвергающихся действию корродирующих газов при т-ре выше 800°, который заключается в набрызгивании слоя из Cr-Fe-Ni- или Cr-Ni-сплавов, отличается последующей обработкой этих изделий MgO, Na- или K-щелочью, соединениями Ca с Si или Al предпочтительно в виде CaSi или Al_2Ca. М. Г.

5795 П. **Способ металлизации изоляционных материалов путем испарения или катодного распыления металла.** Шупп, Мюльбауер (Verfahren zur Metallisierung von Isolierstoffen durch Metallaufdampfung oder Kathodenzerstäubung. Schupp Paul, Müllbauer Paul). Пат. ГФР 882788, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10076 (нем.)]

Предлагаемый способ металлизации производится при более высоком давлении, чем обычно, причем центры кристаллизации образуются на изоляционных материалах предварительным или одновременным испарением или распылением более тугоплавкого металла, для которого с повышением давления увеличивается интенсивность испарения до тех пор, пока металлизация не будет соответствовать металлизации при обычном низком давлении. Под интенсивностью испарения понимается конц-ия паров металла вблизи изделия, которое металлизируется. Повышения интенсивности испарения можно достигнуть уменьшением расстояния между паровым соплом и изоляционным изделием. И. Б.

5796 П. **Способ металлизации, в особенности омеднения, металлической поверхности по методу погружения или натирания.** Дельмари (Verfahren zur Metallisierung, insbesondere zur Verkupferung von Metalloberflächen nach der Tauch oder Anreibemethode, Anwendung dieses Verfahrens und Elektrolyt zu dessen Durchführung. Delmari Ella). Австр. пат. 176721, 25.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6585 (нем.)]

Чтобы не допустить образования окисных включений и улучшить кристаллизацию возникающего металлич. слоя, к основному составу добавляется насыщ. водн. р-р $FeCl_3$ в смеси со спиртом в отношении 1 : 2, но лучше 1 : 5; полезна добавка 1% $ZnCl_2$ или 0,5% $AlCl_3$. И. Б.

5797 П. **Алитирование железных изделий.** Уэстби (Förfarande för aluminisering av föremål i form av tråd, plåt etc. av metall, företrädesvis järn. Westby T. H.). Швед. пат. 142030, 8.09.53

Патентуемый метод алитирования железных изделий (проволока, пластины) отличается предварительной обработкой изделий в солянокислом р-ре хлоридов Zn и Pb и (или) Cd и (или) Sn. М. Г.

5798 П. **Процесс покрытия материала алюминием.** Кингстон, Заварин, Бассерт (Process for mahing aluminum coated material. Kungston Walter E., Zavarine Igor N., Bussert Charles E.) [Armco Steel Corp.]. Пат. США 2697869, 28.12.54

Патентуется процесс плакирования Fe-листа, заключающийся в горячей и холодной прокатке заготовок до толщины $\approx 2{,}5-1$ *мм* и покрытии слоем Al толщиной $\approx 0{,}05-0{,}01$ *мм* на сторону. Плакированную заготовку подвергают холодной и горячей прокатке до толщины $\approx 1{,}5-0{,}125$ *мм*. Последующий диффузионный нагрев проводят при т-ре $\approx 790-950°$ в течение от 17 сек. до 7 мин. в зависимости от толщины основного металла и т-ры нагрева. Е. З.

5799 П. **Способ фосфатирования металлов** (Fremgangsmåte ved fosfatering av metaller) [Metallgesellschaft A.-G.]. Норв. пат. 84545, 8.11.54

Предложен способ фосфатирования металлов, в частности Fe, Al и их сплавов, водн. р-рами кислых солей фосфатов щел. металлов. Отличительной чертой патентуемого способа является введение в фосфатирующий р-р соответствующих в-в, которые, давая с металлами, подлежащими фосфатированию, комплексные соединения, либо полностью устраняют появление шлама, либо в значительной степени уменьшают его кол-во. Такого рода добавками служат натриевые соли этилен-диамин-тетрауксусной к-ты (I) или подобные им по строению производные карбоновых к-т и (или) пиро-, мета-, полифосфаты щел. металлов. Указанные соединения добавляются к фосфатирующим р-рам в момент появления шлама, но могут быть введены и вначале в исходные р-ры и добавляться к новым порциям р-ра, вводимым в процессе фосфатирования. Дана рецептура р-ра для 2 случаев фосфатирования: окунания и обрызгивания изделий. При наличии в р-ре 6 *г* I или других добавок в расчете на $м^2$ фосфатируемой поверхности металла образования шлама не наблюдается. М. Г.

5800 П. Снижение коррозионного действия фосфорной кислоты при процессе полимеризации. Битей (Reduction of phosphoric acid corrosion in a polymerization process. Bethea Sam R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2702827, 22.02.55

Патентуется метод защиты медной обкладки реактора, подвергающегося воздействию H_3PO_4 крепостью 75—115% при 138—316°. Метод основан на образовании стойкой пленки H_3PO_4 на поверхности медной обкладки. Метод предусматривает достаточный подвод к-ты для поддержания пленки и защиту пленки от прямого соприкосновения с реакционной смесью при помощи дополнительной обкладки медной поверхности пластинами пористого угля. В. Л.

5801 П. Способ фосфатирования. Шустер, Краузе (Phosphatierverfahren. Schuster Ludwig, Krause Robert) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 900162, 900163, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3560—3561 (нем.)]

Патентуется фосфатное покрытие (П), получаемое в цинкфосфатном р-ре, содержащем NO_3^- в кол-ве, превышающем содержание P_2O_5. Содержание нитрит-иона соответствует 0,05—0,2 *г/л* NO_2. П прочно соединено с металлом и хорошо пропитывается маслом. Согласно второму патенту применяют нагретый до т-ры 30° цинкфосфатный р-р, содержащий нитрат. Конц-ия P_2O_5 составляет (в *г/л*) не менее 10, $NO_3 > 10$, а NO_2 0,6—1,2. В результате фосфатирования получают тонкое, гладкое и плотное П. Е. З.

5802 П. Способ и ванна для химической обработки металлической поверхности. Дете (Förfaringssätt för överdragning av en metallyta, behandlingsbad för utförande av sättet samt föremål framställt enligt sättet. Dété R. F. V.) [Sté Continentale Parker]. Швед. пат. 144345, 2.03.54

Патентуемый способ получения защитного покрытия на металлах, напр., Fe или Zn, с помощью водн. р-ра монофосфата тяжелых металлов: Zn, Fe, Mn, Ni или Co, содержащего окислитель, отличается тем, что pH применяемых рабочих р-ров поддерживается постоянным в интервале 3,95—4,4, частичной нейтр-цией фосфорной к-ты слабым основанием и введением оксалата Na в качестве слабого восстановителя в кол-ве 2,5—12 тысячных вес. ч. по отношению к общему весу р-ра. М. Г.

5803 П. Покрытия для тепловой изоляции и защиты от коррозии трубопроводов и аналогичных металлоконструкций. Ханкок, Гаррисон (Lagging for the protection and waterproofing of thermal insulation and for the protection against corrosion of metal work, such as pipes. Hancock William George, Harrison Frank Harland), [Bitulac Ltd]. Англ. пат. 712695, 28.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1822 (нем.)]

Патентуется способ защиты трубопроводов от коррозии и их изоляции материалами на основе ткани из стеклянного волокна или другого волокнистого в-ва. Ткань пропитывают стабилизированной эмульсией коллоидной глины с добавкой бентонита, содержащей битумы, асфальт, вазелин или продукты перегонки каменноугольной массы с аналогичными свойствами. Предварительно из материала удаляют влагу. Битуминозные в-ва, добавляемые в эмульсию, можно заменить также жирами или минер. маслами. М. А.

5804 П. Способ получения пассивирующего пигмента. Парр (Förfarande för framställhing av rostskyddspigment. Ragg M.) [Skånska Bomullskrut fabriksaktiebolaget]. Швед. пат. 143904, 2.02.54

Патентуется способ получения пассивирующего пигмента из металла, стоящего выше Fe в ряду напряжений (Pb или сплав другого металла с нейтр. или основным антимонатом Pb), отличающийся тем, что, вместо получения пигмента из частиц металла с оболочкой из антимоната Pb, пигмент получают смешением тонкоразмолотых металла и антимоната Pb. К. Г.

5805 П. Устройства для уменьшения электролитической коррозии бронированных металлом электрических кабелей и металлических труб. Крокер (Arrangements for reducing the electrolytic corrosion in metal sheathed electric cables, metal pipes, conduits and the like. Crocker W. G.) [Hackbridge Cable Co., Ltd]. Англ. пат. 710100, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i47 (англ.)]

Патентуется защита бронированных кабелей путем обмотки по спирали гальванич. проволочным анодом, удерживаемым на кабеле при помощи неметаллич. ленты, пропитанной замедлителем коррозии, напр. $BaCrO_4$. В. П.

5806 П. Катодная защита для водоумягчителей и фильтров. Клам (Cathodic protection for water softeners and filters. Klumb George H.) [Culligan, Inc.]. Пат. США 2677655, 4.05.54

Конструкция предусматривает внутреннее расположение гальванич. анодов в металлич. резервуарах водоумягчителей и фильтров с целью защиты их внутренней поверхности. В. П.

См. также: 4583, 4759, 4766, 5136, 5333, 5336

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

5807. Развитие химической аппаратуры за последние 50 лет. Бон, Флёрен (De ontwikkeling van de chemische apparatuur in de laatste vijftig jaren. Boon E. F., Fleuren A. J.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 4, 49—54 (голл.)

Изложены основные направления развития хим. аппаратуры и конструкционных материалов для нее. Приведены данные о жаростойких сталях, устойчивых к H_2. К. Г.

5808. Применение радиоактивных изотопов в промышленности.— (Radioisotope techniques in industry.—), Nature, 1953, **171**, № 4362, 1007—1008 (англ.)

Обзор докладов международной конференции по применению радиоактивных изотопов, состоявшейся 16—20 июля 1951 г. в Оксфорде. Л. Б.

5809. Применение радиоактивных изотопов в промышленности. Манов (Radioisotopes in industry. Manov George G.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 4, 338—342 (англ.)

Обзор. В. К.

5810. Функция вязкость — температура. Бранкер (The viscosity — temperature function. Brancker A. V.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 350, 112—118 (англ.)

Дан обзор существующих ур-ний зависимости вязкости от т-ры. Отмечается, что общее выражение указанной зависимости для жидкостей с различной вязкостью еще не найдено. Выведено эмпирич. ур-ние, достаточно точное в широких пределах значений вязкостей $\mu/T = Ae^{B/T} + C$, где μ — вязкость, T — абс. т-ра, A, B и C — константы, которые могут быть вычислены по 3 известным значениям вязкостей для 3 различных т-р. Выведено также ур-ние для вычисления текучести газов. В. Р.

5811. **Распределение скоростей потока в слое насадки. Хираи** (微粒子充塡塔における流速分布について. 平井英二), 化學工學. Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 11, 528—531 (япон.; резюме англ.)

Исследовано распределение скоростей жидкости в слое насадки с помощью 11 пар платиновых электродов, диам. 1 *мм* и длиной 10 *мм*, помещенных в самом слое насадки. Получен волнообразный профиль скоростей с повышением последних у стенок. Минимум скоростей наблюдается на радиусе r, равном 0,6÷0,8 радиуса трубы. В. М.

5812. **Распределение газового потока в слоях насадки. Шварц, Смит** (Flow distribution in packed beds. Schwartz C. E., Smith J. M.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 6, 1209—1218 (англ.)

Изучено распределение скоростей газового потока (ГП) по сечению насадочной колонны в зависимости от ее диаметра, размера и высоты слоя насадки, а также весовой скорости ГП. Опыты проводились в колоннах диам. 50, 75 и 100 *мм* с насадкой в виде шариков и цилиндриков высотой, равной их диаметру. Размер элементов насадки был равен 3; 6; 9,5 и 12,7 *мм*. Скорость ГП, отнесенная к полному сечению колонны, изменялась в пределах 0,13—1,1 *м/сек*, высота слоя насадки 75—585 *мм*. Т-ра ГП ~23°. Для измерения точечных значений скорости ГП в слое насадки применены термоанемометры с платиновыми нитями диам. 0,075 и 0,1 *мм*. Измерения производились в пяти различных точках по радиусу, выбор которых осуществлялся таким образом, чтобы при определении средней скорости по показаниям термоанемометров можно было избежать необходимости графич. интегрирования. Результаты представлены в таблицах, а также в виде профилей скорости. Установлено, что скорость ГП возрастает от оси к периферии колонны, достигая максимума на расстоянии от стенки колонны, равном диаметру элемента насадки. Максим. значение скорости ГП возрастает с уменьшением отношения диаметра колонны D_t к размеру элемента насадки D_p, а в отдельных опытах вдвое превышает скорость по оси колонны. При $(D_t/D_p) > 30$ максим. значение скорости превышает скорость ГП на оси не более чем на 20%, т. е. в этих случаях практически скорость по сечению колонны можно считать одинаковой. Высота слоя насадки, а также средняя скорость ГП мало влияют на профиль скоростей. Полученное распределение скоростей объясняется характером упаковки насадки, которая в центральной части наиболее плотна. Течение газа через насадку уподобляется течению через пучок трубок, центральная часть которого состоит из трубок одинакового диаметра и окружена рядами трубок с диаметром, возрастающим по мере удаления от центральной части пучка. В то же время в насадке происходит перемешивание газа. На основании этих предпосылок выведены теоретич. ур-ния, позволяющие определить местные значения скорости вдоль радиуса, которые удовлетворительно согласуются с опытными данными. Ю. П.

5813. **Типы пылеуловителей. Хоппе** (Entstauberbauarten. Hoppe Helmut), Z. Techn. Überwachungs-Vereines München, 1955, **7**, № 2, 40—48 (нем.)

Приведен обзор различных типов пылеуловителей, применяемых для очистки дымовых газов от золы. Описаны устройство, принцип его действия, расчетные ф-лы и параметры нормальной работы жалюзийных пылеуловителей, циклонов различных типов и дана характеристика вращающихся барабанных пылеуловителей. Подробно рассмотрены теория и устройство электрофильтров, а также конструкции сложных осадительных электродов. Ю. С.

5814. **Высокоскоростной пылеулавливающий, абсорбционный и теплообменный аппарат. Зайцев М. М., Теверовский Е. Н.**, Хим. пром-сть, 1955, № 2, 18—23

Турбулентные промыватели (ТП), представляющие комбинацию трубы — распылителя (ТР) с циклоном — каплеотделителем обеспечивают хорошее перемешивание мелких капель с газом и являются малогабаритными эффективными аппаратами, применяемыми в качестве реакторов, абсорберов, охладителей или распылителей. ТР представляет собой трубу Вентури, у которой центральный угол конфузора составляет 25—60°, диффузора 6—7° и вход в горловину закруглен. Жидкость вводится в отверстия диам. 4—6 *мм* по периферии конфузора или через трубку с распылителем по оси ТР. Экспериментально исследован процесс очистки газа от пыли в ТП при различных расходах воздуха и воды. Найдено, что улавливание пыли не зависит от способа подачи воды, а определяется расходом её и скоростью газа в горловине. При начальном содержании пыли до 1,2 *г/нм*³ (содержание в пыли фракций мельче 6 μ 44,4% и от 6 до 10 μ 11,8%), скорости газа в горловине $w_г = 86,3$ *м/сек* и удельном расходе жидкости $m = 1,1$ *л/м*³ эффективность пылеулавливания достигала 99,92% при сопротивлении потоку газа около 220 *мм* вод. ст. При охлаждении газа в ТП значение объемного коэфф. теплопередачи K *ккал/м*³*час. град* в несколько десятков раз больше, чем в полом скруббере, и может быть определено по ф-ле $K = 1150\, w_г^{0,7}$. Высокое значение K дает возможность эффективно применять ТП также в качестве испарителя жидкости, а весьма малое время контакта фаз (~10^{-3}сек) делает его пригодным для испарения термолабильных жидкостей. А. Р.

5815. **Характеристика скрубберов для мокрой очистки газов от пыли. Лапл, Камак** (Performance of wet dust scrubbers. Lapple C. F., Kamack H. J.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 3, 110—121 (англ.)

Описаны эксперименты по мокрой очистке воздуха от пыли, проводившиеся на лабор. и полузаводских установках, представляющих собой сочетание циклона, питательная линия которого была снабжена трубой Вентури. Опыты проводились по очистке воздуха от пыли талька, двуокиси титана и ильменита. В результате исследования было показано, что увеличение нагрузки по пыли мало влияет на перепад давления в скруббере, но увеличивает эффективность осаждения (ЭО). Применение батарейных циклонов также улучшает ЭО. При очистке горячих газов для увеличения ЭО рекомендуется производить их охлаждение до т-ры ниже точки росы. Важнейшим фактором, влияющим на ЭО, является наличие в скруббере турбулентной циркуляции газового потока. Замечено, что высокогабаритные установки работают более эффективно, чем малогабаритные. А. Б.

5816. **Эффективность центробежных скрубберов для мокрой очистки газов. Томас** (Effectiveness of the fog filter. Thomas Frank A., Jr), Heat. and Ventilat., 1953, **50**, № 2, 113—115 (англ.)

Скруббер для очистки воздуха от пылей, туманов, дымов и растворенных газов состоит из корпуса, в который при помощи ряда расположенных по окружностям форсунок тангенциально распыляется под давлением, не превышающим 3 *ат*, вода или другой поглотитель. Воздух, проходящий через корпус сверху вниз, получает вращательное движение с большой скоростью, благодаря чему под действием центробежной силы происходит агломерация мелких частиц или капель и отделение их от воздуха. Размер улавливаемых частиц ⩾10 μ. Аппарат удобен в эксплуатации и самоочищается в процессе работы. Расход воды составляет 80—160 *л* на 100 *м³* воздуха при производительности 140 *м³* в 1 мин. Приведены данные по эксплуатации скруббера при очистке воздуха с высокой степенью эффективности, достигающей 99,8%, от H_2S, SO_2, H_2SO_4, фторидов, фталевого ангидрида и других в-в. Н. К.

5817. **Скоростной метод центробежной седиментации для измерения дисперсного состава малых частиц. Часть I. Аппаратура и методика. Уитби** (A rapid general purpose centrifuge sedimentation method for measurement of size distribution of small particles. Part I.— Apparatus and method. Whitby K. T.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, 27, № 1, 231—237 (англ.)

Вследствие низких скоростей осаждения малых частиц пыли в жидкости дисперсный анализ методом седиментации под действием сил тяжести ограничивается частицами размером в 1 μ. Используя для увеличения воздействия на оседающую частицу центробежную силу, можно распространить метод седиментационного анализа на меньшие частицы (до 0,01 μ), а также во много раз ускорить выполнение анализа. Этим способом экономично и быстро определяется распределение пыли по размеру частиц в диапазоне 0,05—5 μ, характерном для загрязнений атмосферного воздуха. Рассмотрены принципы методики определения, устройства аппаратуры, способы определения размеров частиц по их скорости осаждения при различных числах оборотов центрифуг. Приведены расчетные ф-лы, справочные таблицы и описан метод определения поправок на время пуска и остановок центрифуг. Ю. С.

5818. **Приготовление тонких и тончайших порошков в центрифуге с тяжелой жидкостью. Тёйтеберг** (Die Schwerflüssigkeitsaufbereitung von Fein- und Feinstkorn im Schleuderscheider. Teuteberg Rudolf), Glückauf, 1954, 90, № 39/40, 1276—1282 (нем.)

Получение тонких порошков осаждением из суспензии их в тяжелой жидкости затруднено, вследствие малых скоростей осаждения мелких частиц. В центрифуге (Ц) действие сил тяжести заменено действием во много раз превосходящих центробежных сил. Разделение частиц загружаемой смеси по весу происходит во вращающемся сосуде конич. формы, заполненном тяжелой жидкостью. Подробно описаны конструкции Ц такого типа, механизм разделения в них, методика и результаты испытаний при отделении каменного угля от породы. Указаны производительность Ц и качество сепарации в них. Э. Н.

5819. **Непрерывное перемешивание жидкостей, паст, пластических масс и твердых веществ. Куиллен** (Mixing, Liquids, pastes, plastics, solids continuous mixing. Quillen Charles S.), Chem. Engng, 1954, 61, № 6, 178—185, 224 (англ.)

Обзор, посвященный теоретич. основам и применению процессов перемешивания в жидких средах (в том числе неньютоновых жидкостей), процессов смешения твердых в-в и перемешивания воздухом. С. К.

5820. **Смешивание сухих твердых тел. Уорк** (Dry mixing of solids. Work Lincoln T.), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 9, 476—479 (англ.)

Обзор по применяемому оборудованию для периодич. и непрерывного смешения твердых в-в. Разбирается вопрос использования вспомогательных операций (транспортировка, измельчение, бункеровка и т. п.) для смешения без спец. оборудования. Е. Х.

5821. **Дозировочные насосы для опытных установок. Хей, Лагервей, Стеркман** (Symposium: pompen voor de chemische industrie. Doseerpompen bij proefinstallaties. De Hey H., Lagerwey A. A. F., Sterkman I.), Ingenieuer (Utrecht), 1955, 67, № 15, Ch.17— Ch.26 (голл.; резюме англ.)

Описан стандартный дозировочный насос, разработанный в лаборатории Koninklijke/Shell, Амстердам. Насос испытан на опытной заводской установке и зарекомендовал себя наилучшим образом с точки зрения надежности работы и универсальности применения. Приводится также описание дозировочных насосов спец. типов. Р. Т.

5822. **Рациональное проектирование воздухопроводов. Вальтер** (Efficient piping of compressed air. Walter Leo), Rock Prod., 1954, 57, № 11, 84—86, 112—113 (англ.)

Описаны конструкции различных влагоотделителей и воздухоочистителей, а также приведены схемы автоматич. удаления влаги и масла из воздухопроводов. Изложены основные правила проверки и устранения неисправностей воздухоочистительной аппаратуры в эксплуатационных условиях. Р. Т.

5823. **Паста на основе суспензии тефлона для уплотнения соединений труб, работающих под давлением. Томпсон, Нилсен** (Teflon dispersion makes dope for pressure-tight pipe joints. Thompson J. B., Nielsen G. C.), Chem. Engng, 1953, 60, № 11, 196—197 (англ.)

Описаны состав и способ получения пасты из тетрафторэтиленовой смолы и поливинилового спирта, предназначенной для герметичного уплотнения соединений труб на резьбе, работающих под давлением. Такое уплотнение вследствие малого коэфф. трения тефлона позволяет легко монтировать трубы, а эластичность тефлона, вдавленного в резьбу, обеспечивает герметичность соединения. Паста применима также для труб из нержавеющей стали и пластич. масс. В. Р.

5824. **Исследование процессов теплообмена при ламинарном режиме движения теплоносителя применительно к нагревательным приборам систем водяного отопления. Тер-Мкртчян К. А.**, Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1955, № 6, 141—149

Экспериментальное исследование процесса теплообмена при ламинарном режиме движения теплоносителя (Re = 40÷100) в нагревательном приборе систем водяного отопления показало, что основное падение т-ры происходит непосредственно в прилегающем к стенке слое теплоносителя и составляет у входного отверстия прибора 12—13°. Так как по нормам допускается т-ра стенки нагревательного прибора до 95°, рекомендуется повышать параметры теплоносителя и подавать воду при т-рах до 100—103°, что способствует установлению экономного режима работы системы водяного отопления и уменьшению поверхности приборов на 16%. А. Р.

5825. **Исследование влияния скорости движения потока воды на коэффициент теплоотдачи при кипении в наклонной трубе. Богданов Ф. Ф.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 4, 136—140

Исследовано влияние скорости воды w на коэфф. теплоотдачи α_2 при кипении в наклонной трубе с внеш-

ним обогревом, включенной в контур с искусств. циркуляцией. Установлено, что α_2 возрастает линейно с w; при давлении $P = 110 - 125$ *ата* и тепловых нагрузках порядка $q = 200\,000$ *ккал/м² час* увеличение w на 1 *м/сек* приводит к возрастанию α_2 на 1500 *ккал/м² час. град.* В критериальное ур-ние для кипения в этих условиях необходимо включать отношение скоростей w/w_*, где w_* — крит. скорость, соответствующая переходу ламинарного движения в турбулентное. Для определения α_2 предложено ур-ние: $Nu = 0{,}125 \cdot Re^{0,7} \cdot Pr^{0,35} (P/P_1)^{0,79} (w/w_*)^{0,1}$, где $P_1 = 1$ *ата*; Nu и Re относятся к стадии кипения. А. Р.

5826. **Об определении температур и тепловых потоков при нестационарных процессах. Тайц Н. Ю.,** Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1954, № 31, 16—32

Рассматриваются способы расчета средних значений т-р и тепловых потоков за определенный промежуток времени для условий нагревания металла в печах и погрешности, получающиеся при приближенном вычислении этих величин. В. К.

5827. **Современное состояние вопроса о расчете теплообмена в топочной камере. Кузьмин С. И.,** Сб. Ленингр. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1955, № 149, 122—132

Обзор. Библ. 14 назв. А. Р.

5828. **Температурные градиенты в турбулентных газовых потоках. Измерение градиентов температуры, энергии и давления. Шлингер, Сюй, Каверс, Сейдж** (Temperature gradients in turbulent gas streams. Measurement of temperature, energy, and pressure gradients. Schlinger W. G., Hsu N. T., Cavers S. D., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 4, 864—870 (англ.)

Измерения градиентов т-ры, тепловой энергии и давления производились для установившегося воздушного потока в плоском прямоугольном канале, заключенном в спец. калориметр. Источником тепла являлась платиновая проволока, помещенная перпендикулярно движению потока. Результаты измерений авторов (наряду с данными литературных источников, взятых для сравнения) обработаны в координатах ξ (фактор восстановления) — u (скорость воздуха в точке замера т-ры), где $\xi = (T_W - T)/(T_S - T)$, T_W, T_S и T — т-ра проволоки, неподвижного воздуха и воздуха до начала нагрева проволоки соответственно. Распределение т-р по высоте канала представлено в координатах $y/y_0 - T$, где y_0 — общая высота канала, y — положение точки замера т-ры по вертикали. Степень точности замера т-ры составляла при скорости воздуха до 15 *м/сек* $\sim 0{,}005°$ и от 15 до 30 *м/сек* $\sim 0{,}025°$. Распределение теплового потока (измерение градиента энергии) изучалось при различных т-рах противоположных стенок канала и различных скоростях воздуха. Результаты измерений авторов (наряду с данными литературных источников) обработаны в координатах Nu — Re, причем Nu определен авторами из ур-ния: $Nu = 4y_0Q/(T_u - T_l)k$, где Q — кол-во передаваемого тепла, T_u и T_l — т-ры противоположных стенок канала, k — теплопроводность воздуха. Измерение градиента давления изучалось при различных скоростях воздуха, причем было установлено, что изменение т-ры не оказывает заметного влияния на градиент давления. Результаты измерения авторов (наряду с данными литературных источников для прямых круглых труб) обработаны в координатах: f (фактор трения) — Re, причем величина f определена из ур-ния: $f = [(y_0 \cdot g)/(\sigma \cdot U^2)] \cdot dP/dx$, где g — ускорение силы тяжести, σ — уд. вес воздуха, U — средняя скорость потока, P — давление, x — положение точки замера давления по горизонтали. Н. К.

5829. **Теоретическое и экспериментальное изучение теплопередачи от жидкости к жидкости в подогревателе горячей воды. Хатчинсон, Ла Тарт, Смит** (A theoretical and experimental study of liquid-to-liquid heat transfer in hot water heaters. Hutchinson F. W., Latart L. J., Smith N. W.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, 27, № 2, 111—115 (англ.)

Рассмотрены эмпирич. ур-ния для расчета теплопередачи при турбулентном движении теплоносителя (воды) внутри трубок и естественной конвекции с их внешней стороны. Произведена эксперим. проверка этих ур-ний и установлено, что расхождение между расчетными и эксперим. данными не превышают 10%. С. К.

5830. **Влияние радиации на теплопроводность. Хелд** (Der Strahlungsbeitrag an der Wärmeleitung. Held E. F. M. van der), Allgem. Wärmetechnik, 1953, 4, № 11/12, 236—240 (нем.)

Теплопроводность (Т) пористых тел (напр., изолирующих материалов) существенно возрастает вследствие радиации (Р). Влияние Р при очень низких т-рах почти не сказывается, и Т пористых тел изменяется прямо пропорционально их плотности. Долю Р в процессе передачи тепла можно определить как разность величин Т, измеренных при наличии Р и без нее. Кол-во тепла, передаваемого Р, изменяется при малой плотности материала обратно пропорционально изменению плотности. Исходя из баланса тепла для элемента объема, автор выводит зависимости величины Т с учетом влияния Р. Э. Н.

5831. **Исследование теплообменников в Научно-исследовательском институте теплотехники. Шнеллер** (Výzkum výměníků tepla ve VÚTT. Schneller J.), Strojírenství, 1955, 5, № 1, 3—12 (чеш.; резюме русс.)

Приводятся описание расчета и сравнительная оценка теплообменников для систем газ — вода с увеличенной поверхностью теплообмена со стороны газа. Описаны новые типы теплообменников, обеспечивающие экономию материалов и теплообменники—утилизаторы тепла отходящих газов. С. К.

5832. **Использование термокомпрессии и рециркуляции пара. Вальтер** (Thermo-compression and steam recirculation. Walter Leo), Industr. Heat. Engr, 1953, 15, № 97, 344—346 (англ.)

Предложено для сдувания пленки конденсата, образующейся на поверхностях труб или каналов теплообменников, увеличить скорость пара, что достигается его рециркуляцией. Рециркуляция создается установкой спец. сопел — «циркуляторов», работающих по принципу эжектора и повышающих давление рециркулируемого пара за камерой смешения (так называемый эффект термокомпрессии). Циркулятор работает устойчиво при наличии перепада давл. 0,7—1,4 *ата*. Приводятся примеры установки его и рекомендации по выбору формы и размеров каналов и поверхностей теплообменников. Э. Н.

5833. **Комбинированный метод высокочастотного нагрева. Бова Н. Т.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1954 (1955), № 16, 111—113

Описывается комбинированный метод нагрева ВЧ-токами с одновременным использованием магнитного и электрич. полей. Приведено сравнение этого метода с обычным методом нагрева ВЧ-токами при нагреве образцов влажной древесины. Результаты испытаний графически представлены в координатах т-ра — время. Установлено, что новый способ позволяет ускорить процесс нагрева особенно на первом этапе, причем процесс сушки образца протекает более равномерно. Дано описание схемы индуктора для рекомендуемого способа. Н. К.

5834. Электрическая печь сопротивления для нагрева при глубоком вакууме. Креймерс, Деннард (A high temperature resistance-heated high vacuum furnace. Kramers W. J., Dennard F.), Vacuum, 1953, 3, № 2, 151—158 (англ.; резюме франц.)

Большинство вакуумных нагревательных печей для тел больших размеров работает по принципу индукционного нагрева. Описывается опытная печь мощностью 10 *квт* с нагревательными элементами в виде сопротивлений. Печь может быть смонтирована из типового вакуумного оборудования и работает через трансформатор от сети переменного тока. Печи сопротивления примерно вдвое дешевле индукционных. Э. Н.

5835. Эффект, оказываемый пограничными поверхностями огнеупорных стенок на поглощение лучистой энергии батареями охлаждаемых труб. Кантл, Ареф-Эл-Дин (The effect of end refractory surfaces upon the radiant heat absorption rate of banks of water-cooled tubes. Cantle G. S., Aref El Din M. N.), J. Inst. Fuel, 1954, 27, № 164, 438—445 (англ.)

Эксперименты с учетом влияния пограничных огнеупорных стенок на кол-во передаваемого тепла Q проводились в лабор. электропечи с огнеупорными теплоизолированными стенками. Печь снабжена батареей труб, расположенных параллельно и перпендикулярно к фронту излучения. Отношение шага труб к их наружному диам. P/d составляло 1,53; 2,75; 3,6; 5,6 и 8,2. При определении общего Q учитывалось тепло, поглощенное трубным коллектором, а также теплопотери за счет теплопроводности стенок. Результаты опытов для параллельно и перпендикулярно расположенных батарей с различными P/d представлены в форме кривых на графиках в координатах $Q - T$, где T — т-ра источника излучения. Произведены также расчеты Q, поглощаемого батареями с различным P/d, в зависимости от T, с учетом безразмерного геометрич. фактора, зависимость которого от P/d также дана графически. На графике в координатах e (лучеиспускательная способность) — P/d представлены эксперим. и расчетные данные авторов и расчетные данные, полученные по методу Эккерта (Eckert E., Hauptverein Deutscher Ingenieure Mitt., 1931, Nov., 483; Arch Wärmen. 1932, 13, 241). Удовлетворительные совпадения эксперим. и расчетных данных авторов наблюдаются при $P/d > 3$. Эксперим. данные дают заметные отступления от данных, вычисленных по методу Эккерта. Приводятся результаты анализа причин, раскрывающие отклонения кривых, построенных по эксперимен. данным авторов от кривой, построенной по методу Эккерта. Н. К.

5836. Выбор типа холодильной машины на основе анализа энергетического баланса предприятия. Розенфельд Л. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, № 9, 3—9

Подвергнут анализу вопрос о выборе типа холодильной машины (компрессорной, абсорбционной или комбинированной — абсорбционно-компрессорной) на крупных пищевых предприятиях (мясокомбинат и др.), потребляющих большие кол-ва холода, тепла и электроэнергии. Рациональный выбор типа холодильной машины, определяемой энергетич. балансом предприятия, должен обеспечить экономич. соотношение между расходом электрич. энергии и тепла. А. Б.

5837. Автоматизация аммиачных холодильных установок. Кобулашвили Ш. Н. В сб.: Холодильная техника. М., Госторгиздат, 1955, 59—82

Описаны новые конструкции пристенных и потолочных оребренных батарей с внутренней самоциркуляцией жидкости для установки в камерах хранения холодильников, отличающиеся полным использованием всей теплопередающей поверхности при миним. тепловой нагрузке. С увеличением тепловой нагрузки соответственно увеличивается самоциркуляция жидкости, что создает возможность автоматизации т-рного режима холодильной установки. Рассмотрены шесть вариантов автоматизированных насосных и безнасосных аммиачных схем для различных условий работы холодильников. А. Р.

5838. Аккумулирование холода льдом, образованным на испарителях. Лоренцен, Йохансен (Noen forsök med ispåfrysningsfordampere for kyldeakkumulering. Lorentzen Gustav, Johansen Oivind Flognfeldt), Kyl-tekn. tidskr., 1955, № 1, 9—15 (норв.)

Сопоставлены показатели работы двух холодильных установок (У) для получения льда. На первой У лед получали в баке с погружным змеевиковым испарителем, в котором в периоде аккумулирования льда т-ра испарения NH_3 понижалась. На второй У лед непрерывно снимался скребками с поверхности испарителя при постоянной т-ре испарения NH_3. Расход энергии на первой У 20,7—24,6, на второй 36,3—40,4 *кв* на 1 *т* льда. К. Г.

5839. Осушка хладоагентов. Уоллис (Drying a refrigeration system. Wallis Louis A.), World Refrig., 1955, 6, № 5, 267—268 (англ.)

Приведены данные о растворимости воды в различных фреонах (Ф-11, Ф-12, Ф-21, Ф-22, Ф-113 и Ф-114) при т-рах от 38° до —74°. Отмечена повышенная растворимость воды в Ф-22. Для предотвращения разложения масла и коррозии аппаратуры содержание влаги в Ф-22 не должно превышать $25 \cdot 10^{-4}$%. А. Р.

5840. Применение накатных труб в аммиачных конденсаторах. Филиппов П., Мельцер Л., Минкус Б., Холодильн. техника, 1955, № 2, 42—44

Описана техника накатки резьбы на внешнюю поверхность труб аммиачных конденсаторов. Накаткой резьбы с шагом 2 *мм* на трубу 25 × 3 *мм* достигается увеличение поверхности в 2,3—3,3 раза. Коэфф. теплопередачи, отнесенный к внутренней поверхности опытного конденсатора с накатными трубами, составляет 1440 *ккал/м² час·град*, а для гладкотрубного конденсатора 700—850 *ккал/м²час·град*. Достигаемая экономия металла при изготовлении кожухотрубных конденсаторов составляет ⩾ 30%. А. Б.

5841. Автоматическая защита от разрушения замерзанием конденсата в сопловых конденсатоотводчиках посредством шарового гнезда. Рихтер (Selbstätiger Zerfrierschutz bei Düsen-Kondensatableitern durch Kugelgehäuse. Richter H.), Allgem. Wärmetechnik, 1954, 5, № 1, 3—5 (нем.)

Конденсатоотводчик имеет шаровой кожух, к центру которого подводится сопло. Конденсат, который может задерживаться в конденсатоотводящей линии за счет создания вакуума, начинает замерзать от стенки так, что в центре трубы до последнего момента будет существовать жидкое ядро, к которому как раз подходит сопло. Давление, возникающее в системе при замерзании, вытесняет часть жидкости через сопло и разрушения не происходит. Этот принцип защиты можно использовать и в других случаях. Н. К.

5842. О возможности использования закономерности относительных приращений физических величин для описания процессов массообмена и процессов химического превращения. Таганов Н. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1953, № 25, 79—86

Показана возможность использования общего ур-ния, выведенного автором на основе закономерности относительных приращений физ. величин (Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1952, № 23) для описания процессов

массообмена и хим. превращения. Ур-ние было исследовано путем использования имеющихся эксперим. данных для процессов абсорбции аммиака из воздуха водой в аппарате пленочного типа, экстрагирования уксусной к-ты водой из метилизобутилкетона, растворения 2-нафтола водой в «кипящем» слое и для процесса синтеза аммиака. Показано, что точность описания общим ур-нием всех указанных процессов вполне удовлетворительная. В. Г.

5843. **Массопередача.** Уилк (Mass transfer. Wilke C. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 2, 658—664 (англ.)

Обзор. Библ. 64 назв. С. К.

5844. **Массопередача.** Пигфорд (Mass transfer. Pigford Robert L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 937—947 (англ.)

Обзор. Библ. 99 назв. В. Ж.

5845. **Сведение многокомпонентных систем к бинарным смесям в расчетах процессов ректификации.** **Вейк, Тейссен** (Reduction of multicomponent systems to binary mixtures in distillation calculations. Wijk W. R. van, Thijssen H. A. C.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 4, 145—152 (англ.; резюме франц.)

Предлагаемый метод расчета процессов ректификации многокомпонентных систем является дальнейшим развитием теории, предложенной одним из авторов (Wijk W. R. van, Physica (s-Gravenhage), 1949, 15, 933). Сущность метода заключается в том, что расчет действительного процесса ректификации многокомпонентной системы заменяется приближенным расчетом гипотетич. бинарной смеси, компоненты которой на относительно большом числе тарелок (10—20) имеют такую же величину L_x/V_y, как два определяющих компонента многокомпонентной системы (L и V — расходы жидкости и пара в колонне в *кг-моль/сек*, а x и y — мол. конц-ии жидкости и пара). Коэфф. относительной летучести принимаются постоянными. При числе тарелок больше 10—20 учитывается третий компонент, но метод расчета остается в основном тем же, что и для бинарных смесей. Присутствие на тарелках других компонентов, кроме определяющих, учитывается путем введения поправок, для вычисления которых предложен графич. метод. В. К.

5846. **Соображения о проектировании насадочных колонн.** **Лева** (Chemical engineering considerations of packed tower design. Leva Max), Chem. in Canada, 1955, 7, № 3, 40—45 (англ.)

Приведены общий обзор требований, предъявляемых к насадкам, и сравнительная оценка насадок различных типов. Рассмотрены последовательные этапы проектирования насадочных колонн и даны рекомендации по расчетам абсорбционных и экстракционных насадочных колонн, в частности по определению потерь напора в условиях оптимальных гидродинамич. режимов. Обращается внимание на необходимость создания условий для хорошего начального и промежуточного распределения потоков жидкости в насадочных колоннах и на правильное конструирование опорной решетки для насадки. Рекомендуется, как наилучшая, решетка с переливными перегородками и с раздельными проходами для газа и жидкости, описанная автором ранее (РЖХим, 1955, 15565). С. К.

5847. **Проектирование колпачковой тарелки на основе ее гидравлики.** **Омори** (流動より見たキャップ塔の設計· 大森和夫), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, 5, № 7, 7—14 (япон.)

Указывается, что расчет ректификационных колонн только по заданным производительности и конц-иям не дает точных результатов. При расчете необходимо учитывать потерю напора, характер перемещения жидкости по тарелке, унос жидкости, расстояние между тарелками, скорость пара, положение переливной трубы. Дан обзор имеющихся расчетных ф-л по гидравлике тарельчатых колонн и приведен пример расчета колонны. Отмечается, что гидравлич. основы расчета тарельчатых колонн еще недостаточно разработаны. С. К.

5848. **Относительная летучесть бинарных смесей из фракционной колонны при конечной флегме.** **Роз, Байлс** (Relative volatility of binary mixtures from a fractionating column at finite reflux. Rose Arthur, Biles William R.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 3, 138—140 (англ.)

Излагается метод расчета относительных летучестей (ОЛ) бинарных смесей при конечной флегме по экспериментальным лабор. данным. Приведен также метод определения ОЛ для неидеальных смесей. Отмечается, что этот же метод может быть применен для расчета ОЛ в случае многокомпонентных смесей. Расчет иллюстрирован числовыми примерами. В. Р.

5849. **Секционные конденсаторы фирмы «Канон».**— (The Cannon sectional condenser.—), Chem. Prod., 1955, **18**, № 3, 112—113 (англ.)

Описано устройство чугунного секционного конденсатора для дистилляционных установок, состоящего из ряда одинаковых секций, соединяемых друг с другом на фланцах. Конденсатор работает по принципу противотока и обеспечивает высокие значения коэфф. теплопередачи. Конденсаторы выпускаются с секциями диам. 300 *мм* и поверхностью охлаждения 0,16 *м*² каждая и диам. 460 *мм* с поверхностью охлаждения 0,325 *м*². Требуемая по расчету поверхность охлаждения может быть получена путем последовательного соединения необходимого числа секций. Э. Н.

5850. **Двухступенчатый абсорбер SO_2.**— (SO_2 absorber: Two scrube better than one.—), Chem. Engng, 1955, **62**, № 2, 132, 134 (англ.)

Описан двухступенчатый абсорбер для очистки выхлопных газов от SO_2 аммиачными сульфитно-бисульфитными р-рами. Газы сернокислотного произ-ва поступают в нижнюю первую ступень абсорбера, где они движутся противотоком к р-ру, поглощающему из них бóльшую часть SO_2. Из первой ступени абсорбера газы по газоходу направляются во вторую ступень, расположенную непосредственно над первой, после чего выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу. Вода непрерывно подается во вторую ступень, в которой поддерживается низкая конц-ия твердой фазы, необходимая для эффективной абсорбции. Пройдя последовательно обе ступени, р-р перекачивается в отдельную исчерпывающую тарельчатую колонну, где взаимодействует с 93%-ной H_2SO_4, образуя сульфат аммония и SO_2. На обеих ступенях скруббера осуществляется циркуляция образующихся р-ров, которые перекачиваются из нижней части каждой секции в распылители, установленные в ее верхней части. За счет испарения воды из р-ров газ, поступающий с т-рой 77°, охлаждается, и абсорбция протекает при 37,7°. Свободный SO_2 возвращают под давлением в сушильную башню сернокислотного з-да. 97% общего кол-ва NH_3, добавляемого к р-рам, орошающим ступени скруббера, регенерируется в виде сульфата. Отмечается, что производительность данной установки на 20% выше, чем при обычной скрубберной абсорбции. Установка рассчитана при начальной конц-ии SO_2 0,9%. Остаточное содержание SO_2 в хвостовых газах менее 0,03%. Установка полностью автоматизирована. С. К.

5851. **Расслоение в горизонтальном экстракторе.** **Хабихт, Хертьес, Талсма** (Layer forma-

tion in a horizontal extractor. Habicht C., Heerties P. M., Talsma H.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 2, 76 (англ.)

Изучалась массопередача между р-ром уксусной к-ты (I) в четыреххлористом углероде (II) и водой (III) в горизонтальном экстракторе размером 100 × 5 × × 5 *см*. Было показано, что равновесие не достигается в течение долгого промежутка времени. Материальный баланс потоков при одинаковой их объемной скорости (3 *л/час*) за 16 час. показал, что в II содержание I понизилось на 20—30% больше, чем повысилось содержание I в III. Это объясняется сильной способностью к расслаиванию р-ров с различным содержанием I. В опыте с окрашенными р-рами при объемной скорости 3 *л/час* был заметен бесцветный слой повышенной плотности, аккумулирующий часть I, проходящей поверхность раздела. Добавление 5%-ного р-ра соляной к-ты с плотностью 1,04 *г/см*³ расслаивает этот бесцветный слой на два слоя с плотностью меньше 1,04 *г/см*³ (ближе к окрашенному водн. слою) и плотностью больше 1,04 *г/см*³ (ближе к поверхности раздела). Описанный эффект сильно препятствует расчету массопередачи. Л. Ю.

5852. Новый тип барабанной сушилки «Дегидро-Мат». Хальдорссон (En ny slags tørretromleden såkaldte Dehydro-Mat. Halldorsson Gisli), Ingeniøren, 1954, **63**, № 28, 602—604 (дат.)

Барабанная сушилка (БС) прямого действия состоит из 3 барабанов (секций), последовательно соединенных конич. переходами. В 1-м от топки барабане сушка протекает при постоянной скорости, во 2-м при падающей скорости и в 3-м барабане, имеющем диаметр больший и длину меньшую предыдущего, скорость движения материала уменьшена для завершения сушки в течение второго и последнего этапа периода падающей скорости (этапа внутренней диффузии). Подробно описана БС такого типа для сушки 90—100 *т* рыбной муки в час с указанием размеров БС, потребляемой мощности и способа регулирования. К. Г.

5853. Осушка газов. Коларж (Sušení plynu. Kolář M.), Paliva, 1954, **34**, № 9, 251—258 (чеш.)

Обзор современных методов осушки газов. Приведена таблица, в которой рекомендуются наиболее рациональные методы осушки различных газов. Библ. 22 назв. М. Г.

5854. Трубчатые реакторы непрерывного действия. Черный (Kontinuální trubkové reaktory. Černý O.), Chem. průmysl, 1954, **4**, № 9, 327—331 (чеш.)

Кратко изложена теория трубчатых реакторов (ТР) непрерывного действия и даны их основные характеристики. Отмечается применение ТР для быстропротекающих процессов, при р-циях с интенсивным выделением или поглощением тепла, а также р-циях под высоким давлением. С. Я.

5855. Конвейер Якоби в качестве питателя для кусковых материалов. Баннистер, Уилан (The Jacoby conveyor as a solids feeder. Bannister H., Whelan P. F.), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 4, 115—118 (англ.)

Конвейер Якоби представляет собой вращающуюся трубу с внутренним шнеком типа Архимедова винта, жестко скрепленным со стенкой трубы. Питатель такого типа выгодно отличается от обычного шнекового тем, что для изменения подачи нет необходимости менять число оборотов, а достаточно лишь изменить угол наклона оси питателя. Приведены результаты испытаний питателя (диам. ~70 *мм*, длина 1 *м*) на антраците и барите при размере кусков 4,8÷6,3 *мм*. Питатель удобен для непрерывной дозировки сыпучих материалов, напр. для добавки извести в воду с целью получения необходимого значения pH, добавки смолы к угольным смесям перед брикетированием, добавки флокуляторов при обработке сточных вод и т. д. С. К.

5856. Метод определения количества осадка в резервуарах. Цуруми （貯水池堆砂量の一算法. 鶴見一之），土木學會誌, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil Engrs, 1954, **39**, № 3, 143—145 (япон.; резюме англ.)

Разработан метод определения кол-ва осадка в резервуарах и проведено сравнение предложенной автором расчетной ф-лы с ф-лами, опубликованными в США. Рассмотрен также вопрос о сроках службы резервуаров в связи с образованием в них осадков. Е. А.

5857. Новая система внутризаводского транспорта сырья на химических и металлургических заводах Деказвиля. Лассалль (Les nouvelles manutentions des matières premières aux usines chimiques et métallurgiques de Decazeville. Lassalle), Équipm. méc., 1953, **32**, № 287, 15—20 (франц.)

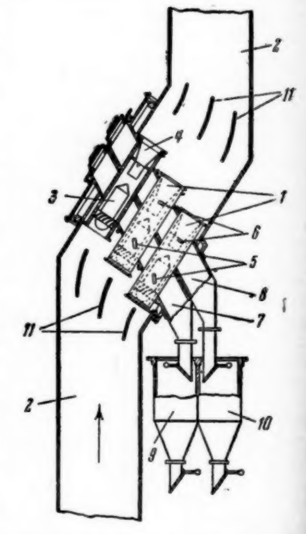
Описана полностью централизованная и автоматизированная система внутризаводского транспорта, расположенная на двух заводских площадках с разницей уровней в 15 *м*. Э. К.

5858 К. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии (Учеб. пособие для хим.-технол. вузов). Изд. 3-е, доп. и перераб. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Л., Госхимиздат, 1955, 472 стр. с илл., 11 р. 20 к.

5859 П. Центробежный пылеуловитель из трубчатых пылеотделяющих элементов (Dépoussiéreur centrifuge à cellules dépoussiéreuses tubulaires multiples) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1074255, 4.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Центробежный пылеуловитель типа батарейного циклона отличается тем, что выхлопные трубы очищ. газа согнуты коленом и проходят через боковую стенку каждого элемента или через перегородку, отделяющую поток очищ. газа от потока загрязненного газа. Пылеотделяющие элементы расположены таким образом, чтобы они находились в потоке очищ. газа. Ю. С.

5860 П. Аппарат для отделения взвешенных частиц с помощью центробежной силы. Хейнрик (Apparatus for centrifugal separation of suspended particles. Heinrich Oswald X.). Пат. США 2662610, 15.12.53



Газовый поток, движущийся снизу вверх и несущий твердые частицы, направляется в ряд цилиндрич. каналов *1*, размещенных в газоходе *2*. В каждом из каналов имеется устройство *3*, которое сообщает газу движение по спирали. На выходе из каналов установлено направляющее устройство *4*. Взвешенные твердые частицы под действием центробежной силы отбрасы-

ваются к периферии и через отверстия *5* и *6* попадают в коллекторы *7* и *8*, а оттуда — в бункеры *9* и *10*. Одновременно с сепарацией происходит классификация частиц по размеру. Лопасти *11* направляют поток газа на входе в цилиндрич. каналы *1* и на выходе из них. Ю. П.

5861 П. **Аппарат для очистки горячих газов с дутьевым устройством. Ландграф** (Apparatus for cleaning hot gases and blower therefor. Landgraf George F.) [Trion, Inc.]. Пат. США 2675090, 13.04.54

Патентуется устройство для продвижения горячего газа, подлежащего очистке от пыли в электрофильтре. Во входном газоходе электрофильтра размещается свернутая в спираль труба, один конец которой выведен из газохода и присоединен к источнику питания водой, а другой конец направлен вдоль оси спирали. По ходу газа после спирали установлена трубка Вентури, в которую входит прямой конец трубы. Выходящая из этого конца трубы струя пара, образовавшегося при кипении воды вследствие нагревания ее горячими газами, поступает в трубку Вентури, в результате чего образуется нагнетательное устройство, которое перемещает газ по входному газоходу и электрофильтру. Ю. С.

5862 П. **Усовершенствование газоочистительного аппарата** (Epurateur perfectionné de fluides gazeux) [De la Fournière M. M. P. R.]. Франц. пат. 1065138, 20.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 682 (франц.)]

Газоочистительный аппарат дополнительно снабжается отражателем пыли в виде перегородок с выпуклыми поверхностями, который располагается на пути газового потока перед входом его в аппарат. Ниже отражателя помещается устье сборника пыли, находящееся на пути частиц, отлетающих касательно к поверхности отражателя. Ю. С.

5863 П. **Способ отделения мельчайших твердых частиц, главным образом ферромагнитных, взвешенных в газах** (Procédé de séparation de matières solides surfines, principalement ferromagnétiques, en suspension dans des gaz) [Industrie-Anlagen G. m. b. H.]. Франц. пат. 1075947, 21.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 22 (франц.)]

Газы, в частности полученные при произ-ве стали с применением O_2, пропускают через магнитное поле, причем происходит агломерация взвешенных в-в и образуются крупные частицы, которые можно затем отделить без применения магнитной силы. Г. Р.

5864 П. **Улавливание пыли из воздуха или других газов. Джайлс** (Separation of dust from air or other gases. Giles Eric Victor). Англ. пат. 700352, 2.12.53 [Milling, 1954, **122**, № 21, 588 (англ.)]

Пылеулавливающий аппарат состоит из вертикального металлич. воздуховода (В), вдоль которого проходит запыленный воздух и одна стенка которого образована частью бесконечной ленты, изготовленной из чистой шерсти или из смеси ее с хлопчатой бумагой или найлоном. Поверхность ленты имеет начес на стороне, соприкасающейся с очищаемым воздухом. Лента натягивается между двумя расположенными один над другим роликами. В устанавливаются попарно так, что каждая из двух частей движущейся бесконечной ленты образует четвертую стенку каждого В. Во избежание потерь воздуха лента прижимается пружинящими пластинками или роликами. Внутри В установлены отражательные пластины, направляющие запыленный воздух к ленте. Воздух входит в нижнюю часть одного В и движется вверх, затем переходит во второй, по которому опускается вниз. Ленты передвигаются в направлении, обратном движению воздуха, и проходят через бункер, установленный под нижним роликом. В бункерах помещены устройства для освобождения ленты от пыли, которая выводится из бункера конвейером. Ю. С.

5865 П. **Система электродов для электрофильтра** (Système d'électrodes pour filtre électrique) [Soc. Financière d'Expansion Commerciale et Industrielle Soc. An. «Sfindex»]. Франц. пат. 1075342, 14.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Поток очищаемого газа проходит через несколько систем одинаковых взаимозаменяемых электродов, расположенных один за другими. Каждый электрод состоит из двух металлич. лент, обвитых совместно с находящимися между ними изолирующими полосами вокруг круглого стержня, расположенного аксиально направлению течения газа. Газ проходит главным образом в осевом направлении через пространства между лентами. В этих пространствах создается электрич. поле, направленное поперечно потоку газа и питаемое от источника постоянного тока, к которому попарно подключаются электроды. В результате взвешенные в газе заряженные твердые или жидкие частицы подвергаются действию отклоняющей силы, направляющей их к металлич. лентам, на которых оседают частицы. Ю. С.

5866 П. **Приспособление, позволяющее наблюдать за работой многоячейкового обеспыливателя** (Dispositif permettant de surveiller le fonctionnement de dépoussiéreurs à cellules multiples) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1075797, 20.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Используя непроницаемые для газа шлюзовые камеры, получают возможность доступа в каждую ячейку пылеуловителя во время работы для замены некоторых деталей. Ю. С.

5867 П. **Способ и аппарат для агломерации взвешенных в газе частиц с помощью звуковых или ультразвуковых волн. Буше** (Procédé et appareil pour augmenter au moyen d'ondes soniques ou ultrasoniques les dimensions de particules suspendues dans un gaz. Boucher Raymond Marcel Gut). Франц. пат. 1052941, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **125**, № 7, 1579 (нем.)]

Газ со взвешенными твердыми или жидкими частицами пропускают через одну или несколько трубок Вентури, снабженных несколькими звуковыми или ультразвуковыми генераторами, причем при действии звуковых волн и одновременном повышении скорости газа происходит агломерация взвешенных частиц, которые затем отделяются от газа, напр. в циклоне. Аэрозоли, содержащие твердые частицы, смешивают с аэрозолями, содержащими жидкие частицы, для того чтобы твердые частицы агломерировались вместе с жидкими. Г. Р.

5868 П. **Способ и аппаратура для очистки и сушки сжатых газов. Морель** (Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung und Trocknung komprimierter Gase. Morel Stanislas). Пат. ГФР 869938, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1579 (нем.)]

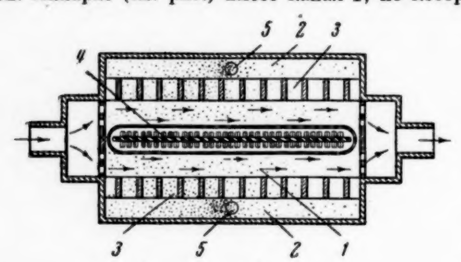
Газ сначала направляют в центробежный сепаратор, на стенках которого отделяется содержащаяся в газе жидкость, затем быстро дросселируют для дальнейшего отделения жидкости и, наконец, для окончательной очистки пропускают через 1-й фильтр с насадкой, а затем через 2-й со сжимающейся губчатой массой. Г. Р.

5869 П. **Способ отделения капелек жидкости от газов и паров** (Procédé pour l'extraction de «brouillards» contenus dans les gaz et vapeurs) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1070468, 27.07.54 [Genie chim., 1955, **73**, № 2, 50 (франц.)]

Газ, содержащий капельки жидкости, пропускают сквозь фильтры со скоростью, превышающей скорость, соответствующую точке перегиба кривой в логарифмич. координатах скорость газа — разность давлений. А. О.

5870 П. Метод и аппарат для извлечения частиц из жидкости. Баттеруэрт (Apparatus and method for removing particles from a liquid. Butterworth John W.) [Clevite Corp.]. Пат. США 2688402, 7.09.54

Метод понижения конц-ии твердых частиц, взвешенных в жидкости, отличается применением звуковых колебаний, возбуждаемых в обрабатываемой жидкости. Аппарат (см. рис.) имеет канал *1*, по которому



протекает жидкость в направлении, указанном стрелками. По периферии канала устроены камеры *2*, соединенные с каналом отверстиями *3*. По оси канала расположено устройство *4* для возбуждения в жидкости колебаний в направлении, перпендикулярном направлению ее движения. Ширина *2* выбирается равной расстоянию от *4* до *3*, а высота — несколько большей. Из этих камер по трубам *5* отводится некоторое кол-во жидкости, которая в результате действия колебаний имеет повышенную конц-ию твердых частиц. А. Р.

5871 П. Батарейный гидроциклон для сгущения или классификации суспензий (Multihydrocyklon til at fortykke eller sortere fine faste materialer i vaedskesuspension) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Дат. пат. 76596, 2.11.53

Запатентован батарейный гидроциклон (Г), состоящий из цилиндрич. резинового блока (Б), в котором отдельные Г расположены по двум концентрич. окружностям вокруг центрального осевого канала параллельно оси Б. Суспензия поступает по патрубку в центральный канал и из него непосредственно по каналам тангенциально входит в Г внутреннего ряда, где получает вращательное движение. В Г наружного ряда суспензия вводится по каналам, обращенным к кольцевому зазору между Б и кожухом, в котором зажимается Б. Кольцевой зазор сообщается с центральным каналом через горизонтальные отверстия, просверленные в толще Б, по которым суспензия попадает в зазор. Б зажат в кожухе посредством двух плит, имеющих отверстия по числу Г. Каждый Г закрыт резиновой крышкой с отводной трубкой для осветленной жидкости, причем все крышки прижимаются верхней плитой. Осветленная жидкость проходит через отводные трубки и отверстия в плите в верхнюю сборную камеру, расположенную между плитой и крышкой кожуха. Сгущенная суспензия через отверстия в нижней плите удаляется в нижнюю сборную камеру между плитой и днищем кожуха. При последовательном или параллельном соединении нескольких батарейных Г их Б заключают в общий кожух. К. Г.

5872 П. Метод и аппаратура для регулирования плотности выходящего из циклона материала. Райт, Уивер, Фитч (Process and apparatus for controlling the density of the apex discharge of a cyclone. Wright Orrin H., Weaver Joseph L., Fitch Elliot B.) [The Dorr Co.]. Канад. пат. 500158, 23.02.54

Запатентован метод и аппаратура для автоматич. регулирования плотности материала, выходящего из нижнего разгрузочного отверстия гидравлич. циклона. Регулирование достигается изменением площади сечения выходного отверстия при помощи кольцевой полой упругой диафрагмы, внутренняя полость которой находится под переменным вакуумом, зависящим от режима питания циклона исходным материалом. Ю. С.

5873 П. Ионообменный фильтр и способ обработки на нем жидких растворов (Fremgangsmåde og ionbytterfilter til behandling af en flydende opløsning) [The Dorr Co.] Дат. пат. 77924, 2.08.54

Фильтр состоит из цилиндрич. вертикального бака, на ложном дне которого находится слой ионообменивающего материала (ИМ). Обрабатываемая жидкость поступает по вертикальной осевой трубе, верхний конец которой имеет раструб, выступающий над слоем ИМ и закрытый конич. клапаном. При поступлении жидкость приподнимает клапан, перемещение которого ограничено соосным трубе стержнем, прикрепленным к крышке фильтра. На высоте, соответствующей уровню жидкости, бак имеет два кармана с поплавками, положение которых изменяется при изменении уровня жидкости. Один поплавок соединен тягой с клапаном для впуска в аппарат газа, а другой — с клапаном для выпуска из аппарата газа. При открывании одного из клапанов давление газа в аппарате увеличивается или уменьшается, вследствие чего положение уровня жидкости в аппарате изменяется в желательном направлении. По другому варианту карманы снабжены смотровыми окнами, через которые проходят световые лучи, падающие на фотоэлементы; последние являются датчиками для устройства, регулирующего давление газа в аппарате. Вода для промывки фильтра поступает снизу, через отверстия ложного дна, поднимает перфорированный диск, лежащий на слое ИМ, и дойдя до крышки, прижимает этот диск к такому же диску, находящемуся на внутренней поверхности крышки фильтра. Вода вытекает через отверстия дисков, задерживающих взмученный слой ИМ. К. Г.

5874 П. Фильтр для газа. Эндрес, Орман (Filtre à gaz. Endres Herbert A., Orman Ward T. van). Франц. пат. 1065315, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1810 (нем.)]

Фильтр для воздуха и различных газов состоит из блока с насадкой из стальной, деревянной или бумажной стружки, или стеклянного волокна и двух сит с отверстиями 6,35 *мм*, между которыми находится полиэтилен (I). По периферии рам, на которых установлены сита, накладываются стальные и картонные прокладки. Стеклянное волокно покрывается порошком I и нагревается до 210°, после чего дополнительно покрывается расплавленным I. А. Б.

5875 П. Усовершенствование фильтров для воздуха, газов или жидкостей (Perfectionnements aux filtres à air, gaz ou liquides) [De Puiffe de Magondeaux M.]. Франц. пат. 1072357, 13.09.54 [Génie chim., 1955, 73, № 1, 20 (франц.)]

Фильтровальные патроны изготовляют из лент плиссированной бумаги или другого материала и приклеивают с одной стороны краями к поддерживающим лентам, изготовленным, напр., из пластмасс (хлорвиниловых или др.), или к текстильным лентам, импрегнированным в-вами с хорошей адгезией, напр. смолой, латексом, пластмассами и т. д. Плиссированные ленты выступают или образуют закраину по крайней мере с одной стороны, толщиной такой же как и плисси-

рованная бумага; этой закраине можно предварительно придать желательную форму, которая позволит, зажимая ее между двумя поверхностями, обеспечить хорошую непроницаемость. Г. Р.

5876 П. Барабанный фильтр. Янг (Rumpumallinen imusuodin. Young Frank William). Фин. пат. 27100, 10.07.54

Патентуется конструкция приспособлений для укрепления фильтрующей ткани на поверхности барабана. М. Т.

5877 П. Усовершенствование фильтров (Perfectionnements aux filtres) [Ateliers Robatel et Mulatier]. Франц. пат. 1072889, 16.09.54 [Génie chim., 1955, 73, № 1, 19 (франц.)]

Для облегчения очистки фильтрующих элементов от образующегося слоя тонкодисперсного в-ва применяют вибраторы, которые действуют на содержащуюся в фильтре жидкость и помогают слою отделяться от своей опоры. Ю. С.

5878 П. Фильтровальный материал (Filtermedium av den art som anvendes til randfiltere) [Stream-Line Filters Ltd]. Норв. пат. 83596, 3.05.54

Патентуется фильтровальный материал, состоящий из бумаги, пропитанной в-вом, не смачиваемым водой, напр. нитроцеллюлозой. Для пропитки применяют бумагу, состоящую на 85—90% из волокон, имеющих центральный канал (волокна хлопка, льна и рами). Стопу бумаги сначала пропитывают в течение 15—20 мин. под давл. 25 *мм* рт. ст. CH_3OH или CCl_4, а затем в течение 10—15 мин. р-ром, содержащим (в %): нитроцеллюлозы 2,5, этиллактата 1,2, ацетона 45, метилацетона 51. После пропитки бумагу сушат при 60°. Кол-во нитроцеллюлозы в пропитанной бумаге составляет 2% от веса последней. Такая бумага отличается уменьшенной способностью набухать в воде и повышать при этом свое сопротивление. В фильтре, бумага которого поглотила максим. кол-во воды, сопротивление возросло всего в 1,5 раза. Описанная бумага в особенности пригодна для отделения воды, эмульгированной в масле. К. Г.

5879 П. Фильтрующее вспомогательное вещество. Гомори (Filter aid. Gomory Paul L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696306, 7.12.54

Для отделения кристаллов от маточного р-ра водн. суспензию $Ca(OCl)_2$ смешивают с органич. жидкостью, напр., с бензолом, дитолилом, циклогексаном, циклооктаном, дициклогексилом, дибромметаном, дихлорнафталином или диоксибутаном. Смесь охлаждают до т-ры ниже т-ры замерзания органич. жидкости, но выше т-ры замерзания воды; причем образуются твердые частицы органич. в-ва, действующие при фильтровании в качестве вспомогательного в-ва. Затем полученную фильтровальную лепешку нагревают до т-ры выше т-ры замерзания органич. жидкости и отделяют кристаллы $Ca(OCl)_2$. Г. Р.

5880 П. Смеситель газов (Mélangeur de gaz) [Soc. de Services Publics et d'Industries]. Франц. пат. 1045560, 30.11.53 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 939 (франц.)]

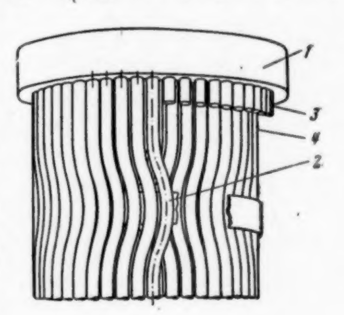
В качестве смесителя газов используется система из трех концентрич. труб, из которых две внутренние перфорированы. Отверстия расположены в стенках обеих труб попарно (одно против другого). Один из смешиваемых газов входит через центральную трубу, второй — через внешнее кольцевое междутрубное пространство. Полученная газовая смесь выходит из внутреннего междутрубного пространства. Ю. С.

5881 П. Теплоноситель. Инсингер (Heat transfer media. Insinger Thomas Harold, Jr) [Koppers Co. Inc.]. Пат. США 2692234, 19.10.54

Патентуется теплоноситель, представляющий собой тройную смесь солей, содержащую (в вес.%): $LiNO_3$ 16, KNO_3 42, $NaNO_3$ 42. Приложена диаграмма равновесия смеси. Н. К.

5882 П. Теплообменник. Бонно (Heat exchanger. Bonnaud Henri) [L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude]. Пат. США 2643100, 23.06.53

Патентуется кожухотрубный теплообменник (см. рис.), в котором материалы трубок и кожуха обладают различными коэфф. линейного теплового расширения. Для предотвращения напряжений, могущих вызвать разрушение в местах закрепления трубок в решетках *1*, каждая из трубок снабжена компенсатором, который образуется изгибом *2* самой трубки; стрела изгиба 3÷10 *см*, стягивающая хорда в 4÷8 раз больше стрелы. Изогнутая часть трубки составляет меньше половины ее длины. В смежных слоях пучка *3* и *4* направления изгиба трубок противоположны. Ю. П.



5883 П. Уплотнение теплообменников (Maintaining seal at heat exchangers) [Aktiebolaget Ljungstroms Angturbin]. Австрал. пат. 154410, 17.12.53

Теплообменник регенеративного типа имеет ротор, вращающийся внутри неподвижного корпуса с радиальными перегородками, образующими ряд камер в виде секторов, в которых размещены теплопередающие элементы. Между вращающимися и неподвижными частями могут быть предусмотрены уплотняющие приспособления. Перегородки снабжаются устройствами для протекания хладоагента и соприкосновения его с поверхностями теплообмена. Э. Н.

5884 П. Способ каталитического получения тепла и света при помощи газов. Эссер (Vorrichtung zur katalytischen Wärme-bzw. Lichterzeugung mittels Gasen. Esser Theodor). Пат. ГФР 903986, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11340 (нем.)]

Метод каталитич. получения тепла и соответственно света при помощи газов отличается тем, что одно или несколько каталитич. в-в соединяют с катализатороносителем свариванием, спаиванием, частично спрессовыванием, заключением в один корпус. В результате достигается непосредственный теплообмен между катализатором и катализатороносителем. Е. А.

5885 П. Холодильник с двумя отделениями. Шефер (Plural compartment refrigeration apparatus. Schaefer Horold W.) [Philco Corp.]. Пат. США 2691872, 19.10.54

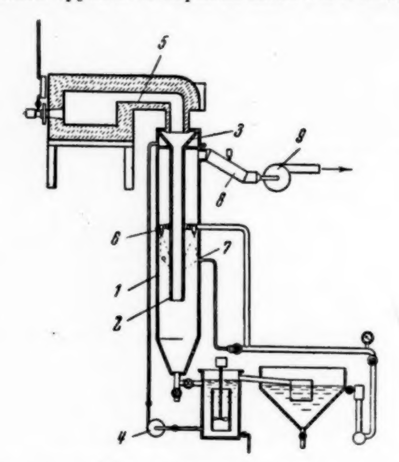
В камере *1* холодильника (см. рис. на стр. 470) размещено несколько испарителей *2*, работающих при различных т-рах. Перегородка *3* может перемещаться в вертикальном направлении, изменяя соотношение объемов верхней и нижней частей *1*, в которых поддерживаются различные т-ры. Ю. П.

5886 П. Низкозамерзающие смеси CH_3OH и H_2O (Tiefstockende Methanol-Wasser-Mischungen) [Ruhrchemie A.-G.]. Австр. пат. 174370, 25.03.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1323 (нем.)]

Смесь применяется в качестве теплоносителя при низких т-рах и как жидкость для заполнения низкотемпературных термометров. Смесь изготовляется на технич. CH_3OH и содержит ~11% H_2O. Т-ра замерзания смеси —158°. Н. А.

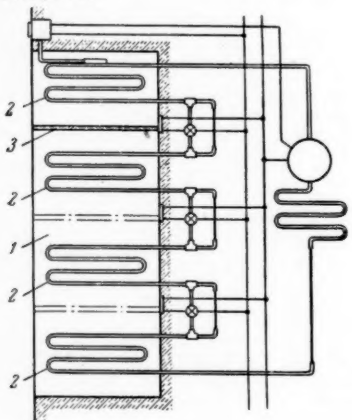
5887 П. Выпарной аппарат. Уайзман (Evaporating apparatus. Wiseman James V.) [West End Chemical Co.]. Пат. США 2640761, 2.06.53

Выпарной аппарат состоит из вертикального цилиндрич. кожуха *1*, внутри которого концентрически расположена труба *2*. В верхней части *1* и *2* соединены



конич. перегородкой *3*. Упариваемая жидкость подается насосом *4* в верхнюю часть аппарата и растекается по наружной поверхности *2*. Горячий газ по каналу *5* поступает во внутреннюю часть *2* и нагревает ее поверхность, что приводит к испарению стекающей по ней жидкости. Выйдя из *2*, газ движется вверх по кольцевому каналу между *2* и *1*, встречая на своем пути распыленную жидкость, которая подается через форсунки *6* и *7*. Охлажд. и насыщ. парами газ отсасывается по каналу *8* эксгаустером *9*. Упаренная жидкость выводится из нижней конич. части *1*. Ю. П.

К реф. 5885



5888 П. Метод дистилляции в упорядоченной свободно стекающей пленке. Феррис, Ламсон, Смит (Guided free film distillation method. Ferris Seymour W., Lamson Edward R., Smith Douglas M.) [The Atlantic Refining Co.] Канад. пат. 496446, 29.09.53

Метод отличается тем, что подвергаемая дистилляции жидкость, нагретая до т-ры, превышающей т-ру кипения при давлении в аппарате, распределяется в виде свободно стекающей пленки, находящейся в непосредственной близости от охлаждаемой поверхности. Пар, образующийся при испарении стекающей пленки жидкости, конденсируется на охлаждаемой поверхности. Конденсат пара и оставшаяся жидкость собираются раздельно. Процесс может проводиться при нормальном давлении или под вакуумом. В. К.

5889 П. Способ удаления воздуха, применимый для обогреваемых паром выпарных аппаратов, соединенных с приспособлением для предварительного нагревания жидкости или другим потребителем пара (Sellaisten höyrykäyttöisten haihdutuskojeiden yhteydessä käytettävä menetelmä ja järjestely, joissa lämpökammio on kytketty sarjaan sitä seuraavan neste-esilämmittimen tai jonkun muun senkaltaisen höyrynkulutuslaitteen kanssa) [A.-B. Rosenblads Patenter]. Фин. пат. 27258, 11.10,54

Патентуется способ удаления воздуха из выпарных аппаратов, в которых выпариваемая жидкость нагревается паром при протекании через группу вертикальных труб, а пар конденсируется в междутрубном пространстве. Конденсат и избыточный пар, содержащий воздух, выводят из середины нижней части междутрубного пространства. После отделения конденсата избыточный пар и воздух направляют во второе междутрубное пространство, где пар конденсируется при предварительном нагревании выпариваемой жидкости, а почти все кол-во воздуха выпускается из междутрубного пространства. М. Т.

5890 П. Фракционная перегонка смесей высококипящих жидкостей. Джонс (Fractional distillation of high-boiling liquid mixtures. Jones Howell H.). Англ. пат. 716497, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i331 (англ.)]

Жидкостное питание ректификационной колонны, работающей под вакуумом (P⩽50 *мм* рт. ст.), подается через камеру обезвоживания (К. О.) при 50—80°. В К. О. подается перегретый водяной пар, предварительно прошедший через колонну и содержащий в виде тумана частицы перегоняемых жирных к-т, поглощающих влагу. Пары из колонны направляются через испаритель-теплообменник для получения насыщ. водяного пара, который далее перегревается и используется в процессе перегонки. Н. К.

5891 П. Аппараты для фракционной дистилляции и контактирования пара с жидкостью. Рейвьер (Fractional distillation and similar liquid-vapour contacting apparatus. Ravier P. M. H.). Англ. пат. 705913, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii162 (англ.)]

Фракционная дистилляция осуществляется при помощи ступеней эжекции и сепарации. Пары увлекают жидкость в инжектор Вентури и образующаяся смесь разделяется в циклоне, причем жидкость уходит вниз, а пар — вверх. На каждой ступени имеется резервуар для жидкости и производится регулирование давления. В. Р.

5892 П. Усовершенствованное устройство для контакта жидкостей с парами или газами, насадочные тела для этого устройства и способ их изготовления. Пуаза (Dispositif amélioré de contact entre liquides et vapeurs ou gaz, corps de femplissage utilisés dans ledit dispositif et leur procédé de fabrication. Poizat Jean Louis) [Soc. des Usines Chimiques, Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1051732, 19.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 431 (нем.)]

Аппараты (ректификационные и абсорбционные колонны) заполняют насадкой из блоков, кусков или зерен, изготовленных из непроницаемого для жидкостей материала, напр., мелкопористого песчаника, пемзы, фарфора и покрытых проницаемым для жидкостей слоем.

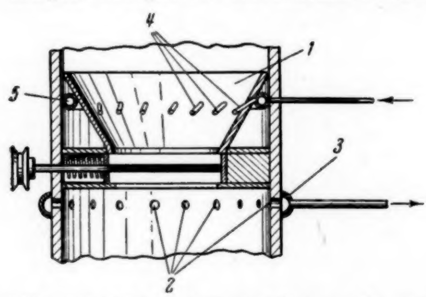
напр., прокаленного кварца, фарфора, имеющим поры диам. от 0,001 до 1 *мм*. Напр., куски песчаника размером 4—6 *мм* покрывают водн. р-ром поливинилового спирта, втирают фарфоровый порошок и нагревают до 1050°. Опыты с 10%-ной уксусной к-той показывают, что дистилляционная колонна с такой насадкой, благодаря лучшему контакту между жидкостью и паром, в 6 раз эффективнее колонны с насадкой из стеклянных колец Рашига диам. 5 *мм*. Г. Р.

5893 П. **Выделение ацетилена из газовой смеси** (Separation of acetylene from gaseous mixtures) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 702876, 21.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 4, 385 (англ.)]

Смесь газов обрабатывается в абсорбционной зоне γ-бутиролактоном или другим органич. р-рителем, обладающим способностью селективного растворения C_2H_2. Р-ритель затем выводится из абсорбционной зоны и, перед его отгонкой нагревом в вакууме, пропускается через ректификационную колонну противотоком к газу, полученному в зоне отгонки, с отбором чистого C_2H_2 в средней части колонны. Ю. С.

5894 П. **Процесс непрерывной адсорбции. Гилмор** (Process for continuous adsorption. Gilmore Forrest E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696304, 7.12.54

Непрерывный процесс адсорбционного разделения жидкой смеси углеводородов осуществляется в колонне с движущимся слоем гранулированного адсорбента: в верхней части колонны происходит адсорбция, в нижней — десорбция. Верхняя часть колонны соединяется



с нижней посредством воронки *1* (см. рис.), имеющей форму усеченного конуса. Десорбирующая жидкость вместе с одним из продуктов (хорошо адсорбируемым) отбирается из нижней части колонны непосредственно под *1*; для этой цели в кожухе колонны имеется ряд отверстий *2*, объединенных коллектором *3*. Отобранная жидкость подвергается разделению и часть ее возвращается в колонну в качестве флегмы для зоны адсорбции. Эта часть жидкости вводится с большой скоростью через отверстия *4*, объединенные коллектором *5*, во внутреннюю часть *1*: таким образом предупреждается уплотнение гранулированного адсорбента и вероятное закупоривание наиболее узкого нижнего отверстия *1*. Ю. П.

5895 П. **Фракционирование газообразных углеводородов с помощью твердых адсорбентов. Шилайн** (Fractionation of hydrocarbon gases by solid adsorbents. Scheeline Harold W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2693865, 9.11.54

Смесь газообразных углеводородов C_1— C_3, содержащую легкополимеризующиеся ненасыщ. компоненты, пропускают для разделения через 1-ю адсорбционную зону, где гранулированным углем, поступающим из 2-й адсорбционной зоны, поглощаются легкополимеризующиеся компоненты. Затем газы пропускают через уголь 2-й адсорбционной зоны, состоящей из трех секций: адсорбционной, расположенной над входом газов, средней ректификационной и нижней десорбционной, расположенных ниже входа газов. Из адсорбционной секции выходит CH_4, из ректификационной — углеводороды C_2, из десорбционной — углеводороды C_3. Из последней секции отводят периодически часть угля в первую адсорбционную зону, из которой уголь отводят в 1-й десорбер, где при слабом подогреве выделяются углеводороды C_1— C_3, присоединяемые к газам, поступающим в первую адсорбционную зону; из первого десорбера уголь отводят во второй для выделения легкополимеризующихся компонентов. Г. Р.

5896 П. **Процесс концентрирования. Рид** (Process of concentrating. Reid Allen F.). Канад. пат. 493308, 2.06.53

Предложен способ увеличения относительного содержания целевого компонента в жидкой смеси путем ее пропускания через систему последовательно работающих катионообменников (К). В первом К увеличивается относительное содержание компонента в адсорбированной жидкости, а маточный р-р отводится. Ионообменная смола регенерируется к-той. После удаления к-ты из этого р-ра последний направляется во второй К для дальнейшего увеличения относительного содержания целевого компонента. Р-р, десорбированный из второго К, после удаления к-ты направляется в третий К. Маточный р-р, выходящий из третьего К, присоединяется к р-ру, десорбированному из первого, и подается во второй К. Описанные операции повторяются до достижения заданной степени разделения. Метод патентуется для увеличения относительного содержания радия в р-рах, содержащих еще и барий. В. К.

5897 П. **Экстрактор непрерывного действия для извлечения жидкостей из твердых материалов. Де-Смет** (Anordning för kontinuerlig extraktion av vätskor ur fasta ämnen. De Smet J. A. W.) [Extraction Continue de Smet, Soc. An.]. Швед. пат. 144481, 16.03.54

Непрерывнодействующий экстрактор для экстракции твердых материалов (напр. масличных семян) р-рителями состоит из ленточного транспортера и питающей воронки над его загрузочным кольцом. Регулирование скорости ленты транспортера производится регулятором, датчиком которого является мембрана, установленная в питающей воронке. Она реагирует на давление материала в воронке и устанавливает регулятор на скорость, зависящую от заполнения воронки. К. Г.

5898 П. **Метод извлечения растворителей из отбросных газов, получаемых при экстракции. Херберт, Эйзенлор, Гроб** (Method for the recovery of solvents from waste gases resulting in extraction processes. Herbert Wilhelm, Eisenlohr Karl-Heins, Grob Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. США 2675412, 13.04.54

Для уменьшения потерь органич. р-рителя (ОР) в процессе экстракции фенола из отбросных вод посредством контакта этих вод с ОР предложено извлекать остаточный ОР из газа, содержащего CO_2 и H_2S, контактом этого газа с частью экстрагированного фенола для абсорбции ОР и его последующего извлечения. Ю. С.

5899 П. **Аппарат для кристаллизации под вакуумом. Накаи, Кимура** (Apparatus for vacuum crystallization. Nakai Shiro, Kimura Hideyoshi). Япон. пат. 6472, 16.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 11853 (англ.)]

Выпарной аппарат, работающий под вакуумом, разделен на два или больше отделений, имеющих общее дно. Кристаллизуемый р-р поступает из отде-

ления с наименьшим вакуумом и удаляется из отделения с наивысшим вакуумом. Е. Х.

5900 П. Усовершенствования процессов и аппаратов для сушки газов (Perfectionnements apportés aux procédés et appareils pour le séchage des gaz) [W. C. Holmes and Co. Ltd]. Франц. пат. 1063093, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 431 (нем.)]

Газ проходит снизу вверх через сушильную башню с колпачковыми тарелками, на которых находится р-р $CaCl_2$ различной конц-ии, снижающейся постепенно книзу, а затем через слой твердого $CaCl_2$, причем достигается почти 100%-ное обезвоживание газа. Патентуется также аппаратура. Г. Р.

5901 П. Метод и аппарат для удаления жидкости из влажного гранулированного материала. Уэбстер, Уотсон (Method and apparatus for removing liquid from wet granular material. Webster D. S., Watson John W.) [Hydro-Blast Corp.]. Англ. пат. 705244, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii162 (англ.)]

Патентуется аппарат для удаления влаги из влажного гранулированного материала сжатым воздухом, поступающим в цилиндр, заполненный материалом с пористым дном. Загрузка и выгрузка аппарата регулируются автоматически. Н. К.

5902 П. Способ и аппарат для сухого разделения смесей на вибрационном столе. Самеш, Сагл, Кланнер (Process and apparatus for the dry separation of mixtures on a vibrating deck. Samesch K. R., Sagl K., Klanner R.). Англ. пат. 712148, 21.07.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 21 (англ.)]

Смесь поступает на наклонный быстро вибрирующий стол, направление колебаний которого превышает угол наклона стола на 20—50°. Это вызывает передвижение материала, причем мелкая фракция движется вверх против наклона стола, а более крупная — ссыпается вниз, в результате чего достигается хорошее разделение частиц по размеру. Процесс может быть повторен несколько раз с целью получения большего числа фракций. В. К.

5903 П. Усовершенствованный гранулятор (Improvements in or relating to granulator) [Chemical Construction Corp.]. Инд. пат. 50471, 21.12.53

Гранулятор имеет корпус с соплами для подачи р-ра. Внутри корпуса находится камера для перемещения р-ра и несколько камер, через которые движется теплоноситель. Е. А.

5904 П. Аппараты со слоями ионообменных или других гранулированных материалов (Apparatus containing ion-exchange or other beds of granular material) [Permutit Co., Ltd]. Англ. пат. 705402, 10.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 6, 246 (англ.)]

Устройства для собирания или распределения жидкости (Ж) в аппаратах, содержащих гранулированные материалы, состоят из системы пластин или перфорированных труб, в которой Ж перетекает с поверхности одной пластины на другую или из трубы в трубу. Пространство между пластинами или отверстия перекрыты полосами из жесткого материала таким образом, что между полосами может протекать Ж, но не могут проходить взвешенные в ней твердые частицы. А. Б.

5905 П. Прибор для поддержания постоянного уровня жидкости в сосудах (Dispositif servant à maintenir constant le niveau de liquides dans des récipients) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1072134, 8.09.54 [Genie chim., 1955, 73, № 1, 17 (франц.)]

Прибор состоит из трубы для впуска жидкости, находящейся под постоянным давлением. В трубе имеется приспособление (насос или червяк), способное создать противодавление. Когда прибор погружен в жидкость, приспособление препятствует поступлению новых порций жидкости по впускной трубе в сосуд. Е. Х.

5906 П. Аппарат для соединения листового пластического материала. Хасселкуист (Apparatus for seaming plastic sheet material. Hasselquist Victor H.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2665737, 12.01.54

Аппарат состоит из нижней опоры для штампа и удлиненной балки, расположенной над ней на определенном расстоянии. Балка охватывается подвижной рамой, высота которой больше высоты балки. К раме внизу крепится второй штамп. Между полками балки и соответственно верхней и нижней стенкой рамки имеются два пространства, в которые закладываются надувные детали (шланги). Одновременное надувание верхней и спуск воздуха из нижней детали приводит к подъему рамы и разъединению обоих штампов и, наоборот, надувание нижней и спуск воздуха из верхней детали приводит к опусканию рамки и смыканию обоих штампов. Е. Х.

5907 П. Аппарат для электрофоретического или электролитического разделения смесей. Грасман (Apparatus for the electrophoretic or electrolytic separation of mixtures. Grassman W.). Англ. пат. 716875, 13.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i504 (англ.)]

Патентуется аппарат, состоящий из разделительной камеры, содержащей пористое в-во, и электродной ячейки, разделенных между собой с помощью диафрагмы. Буферный р-р или р-р электролита, имеющий, в основном, тот же состав, что и перемещаемая жидкость, может протекать через электродную ячейку, посредством чего предотвращаются изменения в составе этих р-ров, вызываемые диффузией продуктов электролиза. Я. Л.

5908 П. Получение потока горячих газов под давлением. Хатчинсон, Харди (Production d'un courant de gaz chauds sous pression. Hutchinson Alexander C., Hardie David) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1042673, 3.09.53 [Chaleur et ind., 1954, 35, № 348, 68d (франц.)]

Поток горячих газов под давлением получают при экзотермич. саморазложении (без подачи воздуха) некоторых жидкостей (напр., азотные эфиры алифатич. низших насыщ. спиртов), которое можно вызвать двумя способами: обрызгиванием жидкостью предварительного нагретого каталитич. слоя или подачей жидкости в генератор, в котором предварительно создано давление, соответствующее рабочим условиям. Р-цию саморазложения жидкости проводят в аппаратах (с катализатором и без него), снабженных распылителем жидкости и подводом воздуха для пуска. Зажигание производят с помощью свечи или создают давление взрывом, при котором воспламеняется струя жидкости. Г. Р.

5909 П. Резервуары для хранения жидкости (Storage tanks for liquids) [Hammond Iron Works]. Англ. пат. 713467, 11.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2919, 694 (англ.)]

Патентуется новый тип стальных резервуаров для хранения испаряющихся жидкостей, отличающийся наличием гибких газонепроницаемых диафрагм у верха и днища резервуара. Н. П.

5910 П. Сосуд для хранения жидкостей под давлением. Бенсон (Behälter für unter Druck stehende Flüssigkeiten. Benson Ernest Herman). Швейц. пат. 295038, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 180—181 (нем.)]

Сосуд для хранения жидкостей под давлением, напр. сжиженных газов, состоит из двух вставленных

друг в друга обечаек, соединенных по окружности. Нижняя обечайка имеет глухое днище, а верхняя — куполообразную крышку с центральным отверстием. В отверстии крышки на выпуклом флянце укреплена горловина цилиндрич. формы. Е. А.

См. **также**: Процессы: гидродинамич. 5206, 5424, 5458; тепловые 4908; механич. 4649, 5409; массопередачи 4350, 4986, 5439, 5440, 5502

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

5911. Измерения в химической промышленности. Приспособление приборов к особым условиям и специальные проблемы в химической промышленности. Фроже (La mesure dans l'industrie chimique. Adaptation des appareils aux conditions particulières et problèmes spéciaux à l'industrie chimique. Froger P.), Chim. analyt., 1953, **35**, № 12, 311—327 (франц.)

Приведены примеры приспособления измерительных приборов: манометров, измерителей уровня, расходомеров и других для измерения агрессивных, загрязненных, кристаллизующихся и вязких жидкостей. Описаны измерители плотности жидкости с компенсацией изменения т-ры, расходомеры для жидкостей, находящихся под небольшим давлением, содержащих растворенные газы, с изменяющейся плотностью, измерители уровня сжиженных газов в сферич. резервуарах. Г. Р.

5912. Современное состояние вопроса о графических панелях. Бенуэлл (The development of graphic panels. Benwell C. M. V.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1954, **6**, № 3, 97—111 (англ.)

Дана краткая история вопроса о графич. панелях. Отмечаются преимущества и недостатки графич. панелей. Преимущества графич. панелей обусловили развитие малогабаритных приборов. Указано, что при малых передаточных запаздываниях по сравнению с запаздыванием в объекте (регулирование т-ры, давления, уровня жидкости) блоки регуляторов (БР) помещаются сзади графич. панелей. В противном случае БР размещаются вблизи датчика, а на графич. панели помещается только вторичный прибор. Г. О.

5913. Развитие регулирования процессов. Уэрли, Мак-Найт (Advancing process control. Worley C. W., McKnight G. W.), Instrumentation, 1953, **7**, № 1, 21—27 (англ.)

В статье рассматриваются в популярной форме применение частотного анализа динамич. свойств объектов и методы моделирования при проектировании систем автоматизации технологич. процессов. Г. О.

5914. Библиография статей, посвященных применению частотного анализа к системам автоматического регулирования. Фукс (A bibliography of the frequency-Response Method as Applied to Automatic-Feedback-Control Systems. Fuchs A. M.), Trans. ASME, 1954, **76**, № 8, 1175—1194 (англ.)

Библ. 284 назв. Г. О.

5915. Техника измерений тиксотропии. Рейн (Die Technik von Thixotropiemessungen. Rein Ed.), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 18, 345—346 (нем.)

Изложение методич. основ измерений тиксотропии. Л. Б.

5916. Обобщение понятия PID. Штейн (La generalizzazione del concetto PID. Stein Teodoro), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 1, 3—12 (итал.)

В статье рассматривается классификация регуляторов по принципу их действия. Описываются регуляторы, обладающие пропорциональной P, интегральной I и дифференциальной D характеристиками. А. Н.

5917. Новые гидравлические регуляторы фирмы «La précision Mécanique». Грандварле (Les nouveaux régulateurs hydrauliques de «La Précision Mécanique». Description et installation des régulateurs type H. 10 et H. 15. pour moteurs de moyenne et grande puissance. Grandvarlet Monsieur René), Ind. voies ferrées et transp. automob., 1954, **43**, № 497, 163—170 (франц.)

Дается описание гидравлич. регуляторов двух типов, предназначенных для регулирования производительности насосов. Приведены фотография внешнего вида регулятора и 14 чертежей, дающих полное представление об устройстве и действии регулятора. К. Ш.

5918. Регулирование при помощи двух струйных трубок. Карраро (La regolazione a doppio ugello. Carraro Pier Antonio), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 1, 17—18 (итал.)

Дается краткое описание струйного гидравлич. регулятора с двумя распределительными трубками. Для предотвращения перерегулирования и автоколебаний регулятор снабжен демпфирующим устройством. А. Н.

5919. Измерение расхода природного газа под давлением. Сен, Нарбонн, Верьен (Le mesurage du gaz naturel sous pression. Senes, Narbonne, Verrien), Rev. métrol. prat. et légale, 1954, **13**, № 5, 201—211 (франц.)

Описана методика определения коэфф. расхода дроссельных органов для природного газа. А. Н.

5920. Портативный электрический прибор для измерения скорости медленно текущих жидкостей. Майснер (A portable electric velometer for low velocity liquids. Misener A. D.), Canad. J. Technol., 1954, **32**, № 6, 242—249 (англ.)

Описывается электрич. прибор для измерения скоростей жидкостей. Термистор, включенный в мостовую измерительную схему, подогревается спец. нагревателем и погружен в измеряемую жидкость. Скорость течения V связана с разностью т-р ΔT между нагревателем и жидкостью соотношением $V = C/(\Delta T)^2$, где C — коэфф. Прибор может измерять скорость течения до 6,4 *км/час* с точностью большей, чем 160 *м/час*. Абсолютная точность улучшается при уменьшении скорости. Прибор портативен, не требует дополнительных устройств, легко может быть приспособлен к автоматич. измерению скорости любой жидкости как в трубе, так и в открытом русле. Осадки и суспензии не воздействуют на прибор. Сообщаются данные о калибровке прибора. Приведена номограмма для расчетов. С. К.

5921. Регулирование синхронности вращения валов в бумажной промышленности. Бокман, Рёберт (Zur Gleichlaufregelung in der papierverarbeitenden Industrie. Bockmann K., Röbert G.), Regelungstechnik, 1955, **3**, № 2, 36—40 (нем.; резюме англ.)

При регулировании скорости вращения вала таким образом, чтобы число его оборотов было равно числу оборотов ведущего вала и сохранялось постоянное соответствие двух отмеченных точек этих валов, измеряемая чувствительным элементом ошибка всегда равна сумме скоростной и фазовой ошибок. При автоматич. регулировании бумагоделательных машин выявление этой суммарной ошибки производится с помощью отметок на обрабатываемом материале, положение которых воспринимается фотоэлементом и сравнивается с нулевым импульсом ведущего вала. Для пропорционального регулирования оба импульса подаются на вход дифференциального усилителя, а на выходе формируются и вычитаются, давая пилообразную кри-

вую, знак которой соответствует опережению или отставанию, а высота — пропорциональна величине этого временного сдвига. Для точного регулирования необходимо раздельное управление скоростью и фазой вращения вала, в связи с чем возникает задача разделения сигнала ошибки на ее скоростную и фазовую составляющие. Новым решением этой задачи является разделение суммарной ошибки на две составляющие, основанное на допущении, что фазовые ошибки носят случайный характер. Таким образом, при суммировании сигнала ошибки за достаточное время получается нуль, если скоростная ошибка равна нулю. При этом методе применяют дифференциальный усилитель, как выше, и оба выхода подаются на перестановку дифференциала в одну и другую сторону. Но, кроме того, оба выхода раздельно суммируются и подаются на второй дифференциальный усилитель, выходной сигнал которого, если он отличен от нуля, воздействует на сервомотор переменой передачи. Новый способ регулирования дает лучшее качество регулирования. В. Р.

5922. **Электрические весы.**— (Electrical balance.—), Sartorius Division, C. A. Brinkmann and Company, Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 1, 96 (англ.)

Весы с автоматич. балансом. Основаны на том, что при перемещении коромысла вместе с ним движется легкая катушка, взаимодействующая с магнитным полем другой, внешней катушки. Индуцированный в подвижной катушке ток усиливается и используется для балансирования системы за счет перемещения подвижной катушки и изменения внешнего магнитного поля. Весы имеют три диапазона: 0—0,5; 0—0,2; 0—0,1 *мг*. Точность 1%. Максим. нагрузка 500 *мг*. Показания могут подаваться на любой указывающий или регистрирующий прибор. Питание от сети переменного тока 115 *в*. О. Т.

5923. **Самопишущие весы.**— (Recording balance.—) [The Sharples Corporation research laboratories, Bridgeport, Pennsylvania], Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 11, 1146—1147 (англ.)

Описываются самопишущие весы, состоящие из трех узлов: электромеханич. уравновешивающего устройства; блока электроники, включающего чувствительный элемент, генератор, полосовой усилитель, фазовый детектор; записывающего устройства. Приведено краткое описание узлов. Прибор имеет шкалы 25 *мг*, 50 *мг*, 100 *мг* и 250 *мг*. Спец. мерами диапазон может быть расширен до 1 *мг* и до 1 *г*. Постоянная времени уравновешивающего устройства при максим. чувствительности <10 мсек, но наличие самописца увеличивает постоянную времени до 0,2 сек. С. К.

5924. **Чувствительность струнных гальванометров с сильным электромагнитным демпфированием.** С и н ь о р (The response of string galvanometers with heavy electromagnetic damping. S e n i o r D. A.), Instrum. Practice, 1954, **9**, № 11, 968—974 (англ.)

Проведено теоретич. исследование чувствительности струнного гальванометра с сильным электромагнитным демпфированием. Определяются условия оптимальной чувствительности для разного вида нагрузок. С. К.

5925. **Промышленные применения магнитных усилителей.** Х е л м и к (Industrial applications of magnetic amplifiers. H e l m i c k C. G.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 8, 1300—1302 (англ.)

Освещены принципы действия, свойства и характерные особенности магнитных усилителей (МУ), а также область применения их для автоматизации электропривода в различных отраслях пром-сти. Приведены схемы, характеристики насыщения и регулировочные характеристики МУ и указаны основные их преимущества и недостатки. Описано применение МУ для автоматич. регулирования скорости мощных электрич. приводов прокатных и протяжных станов, бумажных машин, суперкаландров, строгальных станков, шахтных подъемников, подъемных кранов, экскаваторов, полиграфич. машин, для регуляторов напряжения (на электрич. станциях) и др. Указывается на быстрое расширение областей применения МУ. А. Л.

5926. **Унифицированные электрические измерительные приборы для химической промышленности.** К у л и к о в с к и й Л. Ф. В ст.: Автоматизация хим. пром-сти, М., Изд-во АН СССР, 1955, 127—139

Унифицированные измерительные устройства имеют структурную схему двух типов: «преобразователь—измеритель» или «преобразователь—усилитель—измеритель». Приборы, построенные по этим принципиальным схемам, отличаются друг от друга только конструкцией первичного преобразователя, назначение которого состоит в том, чтобы воспринимать ту или иную физ. величину и преобразовывать ее в единую для различных элементов и удобную для измерения и дистанционной передачи величину (электрич. сигнал). Преобразовательные унифицированные элементы устройств измерения разделяются на две группы: на элементы, которые развивают на выходе относительно значительную мощность, достаточную для управления измерительным прибором или сервомотором, и на элементы, которые вследствие недостаточной мощности требуют применения усилителей. Приводится краткое описание схем измерения различных величин, а также отдельных унифицированных элементов и приборов, в том числе различных индукционных преобразователей, ферродинамич. приборов с независимым возбуждением, дистанционного электрич. манометра камерного типа и др. М. С.

5927. **Новый круг задач международной комиссии по стандартизации измерений расхода жидкостей и газов.** Э н г е л ь (Neue Aufgabenkreise des internationalen Normenausschusses für die Durchflußmessung. E n g e l F. V. A.), Regelungstechnik, 1954, **2**, № 12, 291—292 (нем.)

Сообщение о совещании по вопросам стандартизации измерения расхода жидкостей и газов. К. Ш.

5928. **Ротаметры в химической промышленности.** Ш и м у с и к (Rotametry w przemyśle chemicznym. S z y m u s i k Z d z i s ł a w), Chemik, 1955, **8**, № 1, 28—30 (польск.)

Обзор конструкций ротаметров. А. М.

5929. **Игольчатые вентили высокого давления ИВН.** С л о б о д к и н М., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 1, 29—31

Отличительная особенность новой конструкции игольчатых вентилей на условное давл. 160 *кг/см*² с условными проходами Dу 8 и 15 *мм* заключается в отсутствии вращения штока с конич. затвором (иглой) при продольном его перемещении и отсутствие на штоке резьбы. Шток перемещается благодаря поступательному движению резьбовой втулки при ее вращении в спец. хомуте, что предохраняет ходовую резьбу от непосредственного контакта с регулирующейся средой. М. С.

5930. **Запорные вентили ВЗХ для сред с низкой температурой.** С л о б о д к и н М., Б е л о з е р с к и й С., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 1, 13—16

Конструкторское бюро нефтяного приборостроения разработало и внедрило новую конструкцию запорных вентилей для сред с т-рой до —160° на давления: 40,64 и 160 *кг/см*², диам. 100 *мм*. В этих вентилях детали, подвергающиеся воздействию низкой т-ры, изготовлены из аустенитной хромоникелевой стали (1 Х 18Н9Т) и латуни, т. е. из металлов, проч-

ность которых с понижением т-ры не снижается. Отличительной особенностью вентилей ВЗХ является конструкция их крышки с сальниковым уплотнением, которая подробно описывается. М. С.

5931. **Автоматическое регулирование температуры в промышленных печах. Рюб** (Automatische Temperaturregelung bei Industrieöfen. Rüb Friedund), Werkstatt und Betrieb, 1955, **88**, № 4, 163—164 (нем.; резюме англ., франц.)

5932. **Пленочные термометры сопротивления для измерения температуры поверхности. Уайндинг, Топпер, Бос** (Metal-film resistance thermometers for measuring surface temperatures. Winding C. C., Topper L., Baus B. V.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 386—392 (англ.)

Металлическая пленка на непроводящей подложке может служить термометром сопротивления. Обычно толщина пленки составляет менее 1000 А. При этой толщине она обладает весьма малым тепловым сопротивлением и теплоемкостью. Описаны аппаратура и метод получения пленок вакуумным испарением. Исследовались термометры сопротивления из Cr, Ni, инконеля, Ag, Al и Ge. Наиболее стабильными оказались хромовые. За 2 года сопротивление хромового термометра изменилось на величину, эквивалентную 1°. Термометры этого типа использовались для определения коэфф. теплопередачи при конденсации органич. в-в. О. Т.

5933. **Свойства и применения термисторов. Блёз** (Les propriétés et les applications des thermistances. Bleuze J.), Onde électr., 1953, **33**, № 319, 578—590 (франц.)

Описаны принципиальные схемы приборов, основанных на применении термисторов, для измерения т-ры, вакуума, расхода жидкостей, мощности при высоких частотах и стабилизации напряжения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49557. А. Н.

5934. **Автоматическое регулирование плотности бумажной массы. Хасман** (Das selbsttätige Einregeln der Stoffdichte mit einem oszillierend arbeitenden Regelgerät. Haßmann Franz), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 15, 619—621 (нем.)

Описан поплавковый регулятор плотности бумажной массы в чане бумагоделательной машины. Применение регулятора позволяет обеспечить постоянный вес единицы поверхности бумажной полосы на всем ее протяжении с точностью 3%, а также равномерную сушку. А. Н.

5935. **Новый вискограф для лабораторий и производственных предприятий.**— (Neuartiger Viskograph für Labors und Fabrikationsbetriebe.—), Kautschuk und Gummi, 1954, **7**, № 12, WT292 — WT294 (нем.)

Новая модель вискографа Брабендера предназначена для измерения и регистрации вязкости в широких пределах (в жидких и пастообразных средах) при т-рах 20—90° и 20—150°. Т-ра может оставаться постоянной, понижаться или повышаться с постоянной скоростью (1,5° в мин.). Нагрев сосуда с анализируемым в-вом — радиационный. Сосуд, снабженный восемью вертикальными штифами, вращается с постоянной скоростью моторным приводом, находящимся в массивном штативе. В сосуд погружается укрепленный на подвесе многоштифтовый плунжер; действующий на него крутящий момент измеряется чувствительным весовым устройством и записывается самопишущим механизмом. Вискограф может быть использован для исследования процессов набухания, изменения вязкости под влиянием т-ры и добавок реактивов, а также контроля технологич. процессов. Л. Б.

5936. **Применение регистраторов упругости паров воды. Эллингер** (Zur Frage der Verwendung von Dampfdruckschreibern. Ellinger H. W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, **32**, № 11, 714—715 (нем.)

Разработан прибор для регистрации влажности воздуха, в котором биметаллич. термометр и волосяной гигрометр связаны между собой и приводят в действие одно перо, что позволяет определять содержание паров воды в воздухе без пересчетов. Кроме того, имеется отдельная запись т-ры. И. И.

5937. **Использование модулированного света в фотоэлектрических анализаторах для определения концентрации газа при промышленном контроле. Шерье, Веро, Вагнер** (Utilisation de la lumière modulée dans les analyseurs photoélectriques pour le dosage de gaz dans le controle industriel. Cherrier C., Verot L., Wagner R.), Spectrochim. acta, 1953, **6**, № 1, 87—94 (франц.)

Описывается фотоэлектрич. анализатор, служащий для определения конц-ии газа абсорбционным методом. Используемые обычно в лабор. фотоэлектрич. анализаторах усилители постоянного тока заменяются здесь усилителями переменного тока, более простыми и стабильными в работе. Модуляция света, необходимая при использовании усилителей переменного тока, осуществлялась питанием источника света — разрядной ртутной лампы — от генератора низкой частоты. При использовании в качестве источника света лампы накаливания модуляцию необходимо производить механич. путем. Свет от источника с помощью двух призм полного внутреннего отражения, имеющих одно общее ребро, разделяется на два пучка, один из которых, пройдя через трубку с циркулирующим анализируемым газом, попадает на фотоэлемент, а другой падает на фотоэлемент сравнения. Катод одного фотоэлемента соединен с анодом другого регулировочным потенциометром. Переменное напряжение в средней точке этого потенциометра, служащее мерой поглощения газа, усиливается многокаскадным усилителем переменного тока с обратной связью и затем детектируется. Прибор имеет сигнальное реле, срабатывающее в случае, если конц-ия газа достигает определенной, заранее заданной величины. Прибор позволяет осуществлять непрерывный контроль произ-ва. Использовалось 4 типа анализаторов: 1) для определения следов (до 0,005%) хлора в синтетич. HCl; 2) для определения SO_2 при произ-ве H_2SO_4 до и после катализа; 3) для определения NO_2 при конц-иях от 0,005 до 0,5% и от 10 до 12%; 4) для определения влажности. В случае хлора и NO_2 оптика прибора сделана из увиолевого стекла, а в случае SO_2— из кварца. М. Н.

5938. **Логарифмический фотоэлектронный измеритель. Атри** (A logarithmic photocell circuit. Attree V. H.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 41—42 (англ.)

Триод 12AU7 при напряжении анодного питания 25 *в*, катодном сопротивлении 10 *ком* и анодном 100 *ком* имеет логарифмич. зависимость анодного тока i_a от сеточного i_g: $i_a = 150 + 30 \lg i_g$ (токи в μa). Присоединив к сетке фотоэлемент VA16, имеющий в пределах от 0,005 до 5 μa линейную зависимость тока от освещенности, и после триода — балансный усилитель постоянного тока с микроамперметром 125—0—375 μa на выходе, автор получил прибор, имеющий логарифмич. характеристику в диапазоне 3 декад, который может быть использован как фотометр или денситометр. Калибровка прибора производится по двум отмеченным по шкале точкам 0 и 250 μa, соответству-

ющим плотностям 2,0 D и 0 D. При этом независимо устанавливаются нуль и наклон логарифмич. характеристики. Постоянная времени должна быть достаточно велика, в частности, чтобы была возможной градуировка с помощью вращающегося секторного атенюатора. В приборе она определяется конденсатором 0,001 μf между сеткой и катодом входной лампы. Приведена полная схема со всеми данными. В. Р.

5939. **Система телеизмерения и управления «Электроспэн».**— (Control system «Electro Span».—), Bendix Aviation Corp. Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 1, 99—100 (англ.)

Система, разработанная Bendix Aviation Corp., предназначена для дистанционного измерения уровня и управления насосными станциями. При измерении уровня жидкости в резервуарах система позволяет выбрать желаемый резервуар, проверить его подсоединение и измерить уровень с точностью $\pm$ 3 *мм* при шкале 18 *м*. Передача производится цифровым кодом, который не нарушается изменением частоты, фазы, падения напряжения, шумами и помехами. Дистанционное управление производится частотным способом — управляющий сигнал представляет комбинацию нескольких одновременно передаваемых частот в звуковом диапазоне. Предусмотрен автоматич. обратный контроль. Система набирается из ряда блоков, включаемых с помощью штепсельных разъемов. В. Р.

5940. **Работа устройств автоматики бетонного завода. Чаадаев В. А.**, Механиз. трудоемких и тяж. работ, 1955, № 2, 11—13

Освещен опыт эксплуатации устройств автоматики трехсекционного автоматизированного бетонного з-да на строительстве Каховской гидроэлектростанции. А. Л.

5941. **Автоматическое регулирование отношения топливо — воздух в металлургических печах. Вальтер** (Automatic control of fuel-air ratio in metallurgical furnaces. Walter Leo), Metallurgia, 1953, **47**, № 284, 307—309 (англ.)

Описаны четыре типичных схемы автоматич. регулирования кол-ва топлива и воздуха в зависимости от т-ры в печи для случаев газообразного и жидкого топлива. 1. Автоматич. потенциометр с пневморегулированием, измеряющий т-ру, управляет заслонкой на воздухопроводе. Расходы воздуха и мазута измеряются расходомерами — датчиками, передающими сигналы на регулятор отношения топливо — воздух, управляющий клапаном подачи мазута. Это отношение может быть установлено в пределах от 25 до 200%. 2. Во второй схеме регулятор т-ры воздействует на установку заданного значения регуляторов расхода мазута и воздуха. Отношение топливо — воздух может быть установлено в пределах 0—200%. 3. Схема подобна второй, но имеет не линейный преобразователь в цепи контроля воздушного дутья, а квадратичный. Применяется при работе на газе. 4. Система представляет собой совмещение второй и третьей схем и используется на печах, попеременно работающих на мазуте и газе. О. Т.

5942. **Приборы в газовой промышленности. Лукас** (Instrumentation in the gas industry. A review of recent developments. Lucas T. A.), Gas J., 1955, **281**, № 4779, 43—46 (англ.)

Кратко описаны термоанемометры для измерения скорости газового потока, усовершенствования в конструкциях газовых калориметров и приборов для измерения уд. веса газа, а также данные по автоматич. регулированию коксовых печей, эксгаустеров и др. аппаратов с применением в основном пневматич. и гидравлич. систем регулирования. А. Л.

5943. **Описание приспособления для автоматического отбора проб суперфосфата. Пурицын Р.**, Материалы по обмену опытом. Науч. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1954, № 6, 23—24

На рижском Суперфосфатном з-де при погрузке суперфосфата в вагоны при помощи транспортерной ленты отбор проб производится автоматически благодаря спец. приспособлению, представляющему колесо с лопатками, концы которых погружены в движущийся слой суперфосфата. Ось колеса при помощи конич. шестерен соединена с вертикальным валом, на котором укреплен нож. При каждом обороте колеса с валом нож пересекает движущийся слой суперфосфата; при этом он забирает на своей верхней поверхности небольшое кол-во суперфосфата. При повороте вала на 180° нож проходит под щеткой, которая сметает суперфосфат в бочку для отбора проб. Таким образом, за каждый оборот колеса нож захватывает определенную порцию суперфосфата и сбрасывает ее в бочку. Практикой рижского завода установлена целесообразность изготовления лопаток из винипласта, так как к металлич. лопаткам прилипает суперфосфат. М. С.

5944. **Испытательные приборы для сушил. Хикман** (Experimental instrumentation for driers. Hickman M. J.), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 170, 113—116 (англ.)

Для исследования процесса сушки в конвейерных сушилах применялись: 1) термопары Ni-Cr-константан и Cu-константан длиной до 30 *м*; горячие спаи перемещались вместе с материалом на конвейерной ленте, разматываясь с барабана, что позволяло контролировать т-ру непрерывно; 2) термопарные гигрометры для измерения влажности подаваемого и отводимого воздуха; 3) анемометры и расходомеры. Сообщены конструктивные данные гигрометров. О. Т.

5945 К. **Контрольно-измерительные приборы. Баран, Березницкий, Грачик, Кулицкий, Марковский, Питулко, Станишевский** (Aparatura pomiarowa i kontrolna, wyd. 1. Baran Marceli, Bereżnicki Olgierd, Graczyk Cresław, Kulicki Zbigniew, Markowski Adam, Pitułko Stanisław, Staniszewski Bogumił, Warszawa, Panstw. Wydawn. Techniczne, 1954, 2 + 265 s., il., 10 zl.) (польск.)

5946 П. **Измерение степени плотности порошков и других тонкоизмельченных материалов** (Measurement of the degree of density in powders and other finely divided materials.) [Rose Bros., Gainsborough, Ltd]. Англ. пат. 690225, 15.04.53 [Instrum. Practice, 1954, **8**, № 5, 443 (англ.)]

Для обеспечения постоянства веса порошка, засыпаемого в коробки, независимо от тонины помола, предлагается в дозировочной машине применить устройство, непрерывно контролирующее плотность порошка, путем измерения степени поглощения β- или X-лучей, проходящих сквозь порошок. Сигнал с приемника излучения с помощью исполнительного механизма регулирует наполнение порошком засыпной воронки. С. К.

5947 П. **Прибор для измерения плотности газов. Мак-Махон** (Apparatus for measuring the density of gases. McMahon Jerome B.) [Republic Flow Meters Co.]. Пат. США 2662394, 15.12.53

Патентуется плотномер газа, состоящий из двух изолированных газовых камер, в которых находятся шары определенного объема, укрепленные на концах рычага весов. Через одну камеру проходит измеряемый газ, а через другую — стандартный (эталонный). Выводы рычага весов из камер осуществлены через сильфоны. Измерение производится компенсационным способом. При нарушении равновесия весов сопло пнев-

мосистемы закрывается плотней или приоткрывается, что повышает или понижает давление, а значит и плотность стандартного газа, уравновешивая тем самым весы. Измерение давления стандартного газа позволяет косвенно судить о плотности рабочего газа. Н. Е.

5948 П. **Расходомер для жидкостей** (Fluid-flow meter) [Bowser, Inc.]. Англ. пат. 695425, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 130 (англ.)]

Измеряемая жидкость проходит через трубопровод из немагнитного изоляционного материала, по сечению которого создается магнитное поле. Приемные электроды смонтированы в стенках трубопровода в диаметрально противоположных точках, обеспечивают электрич. контакт с протекающей по трубопроводу жидкостью и располагаются в магнитном поле. Электроды соединены с вольтметром проводами, расположенными симметрично относительно магнитного поля. К. Ш.

5949 П. **Стеклянный электрод. Гефкен, Крац** (Glaselektrode. Geffcken Walter, Kratz Ludwig). Пат. ГДР 1709, 2.08.54

Для повышения прочности предлагается заполнение внутренней полости металлизированного стеклянного электрода в-вом, не расширяющимся при затвердевании, напр. природными или искусств. смолами с р-рителем или без него, пеком, каучуком, оргстеклом, парафином и т. п., с вязкостью $\geqslant 10^{13}$ ед. CGS. Этим способом могут быть получены очень тонкие электроды, позволяющие пользоваться при измерении простым стрелочным прибором. Для получения особо тонких электродов можно после заливки опустить их в плавиковую к-ту. В качестве примера приведен состав для заливки: первый слой (тонкий) — каучук 65%, воск 26%, венецианский терпентин 9%; второй слой (толстый) — масса для заливки кабельных муфт. В. Р.

5950 П. **Стеклянный электрод для определения pH жидкостей при высоких температурах. Швабе** (Glaselektrode zur PH-Bestimmung von Flüssigkeiten höherer Temperatur. Schwabe Kurt). Пат. ГДР 8268, 8.10.54

Предложенные стеклянные электроды (СЭ) отличаются добавкой к обычному составу стекла небольшого кол-ва в-ва, напр. 0,2% окиси титана, пригодны для измерений и обладают большой сохранностью при 100°. При комнатной т-ре сопротивление СЭ равно 0,5 *Мом* и для измерения э. д. с. требуются спец. приспособления, но с увеличением т-ры сопротивление уменьшается и при 100° э. д. с. можно измерять обычными методами. При толщине стенок в 1,5 *мм* электрод остается неизменным и годным к работе в течение 2-х месяцев. Изменение потенциала на единицу pH при 99° равно 60 *мв*. Ф. М.

5951 П. **Метод и прибор для электрооптического определения концентрации кристаллов в жидкости. Фишер** (Method and apparatus for electrooptical analysis of the crystalline content of liquids. Fischer Karl A.). Пат. США 2668470, 9.02.54

Патентуются метод и прибор для определения конц-ии кристаллов в жидкости. Испытываемая жидкость помещается в кристаллизатор. Спец. осветительное устройство посылает через толщу жидкости поляризованный световой пучок, который, выходя из кристаллизатора, воспринимается фотоэлементом, связанным с самопишущим микроамперметром. С ростом конц-ии кристаллов увеличивается интенсивность выходящего светового пучка и соответственно возрастает фототок. А. Н.

5952 П. **Метод и прибор для измерения температуры излучающих газовых потоков и пламени** (Method and apparatus for measuring the temperatures of thermally radiating gaseous fluids and in particuler flames) [Office National D'Etudes et de Recherches Aeronautiques]. Англ. пат. 711924, 14.07.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 1, 175 (англ.)]

Прибор для измерения т-ры пламени, чувствительный к излучению в диапазоне 0,2—15 μ. Измерение производится сравнением интенсивностей излучения пламени и излучения спец. источника. О. Т.

См. также: К.-и. приборы: контроль состава 4287, 4289, 5808, 5809; контроль общетехнич. параметров 4662

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

5953. **Сопоставление химических показателей отравления свинцом. Опенская-Блаут, Тушкевич, Бржозовский** (Porównanie wskaźników wczesnej olowicy u pracowników z terenu woj. lubeeskiego, narażonych na zatrucie olowiem. Opieńska-Blauth Janina, Tuszkiewicz Alired, Brzozowski Jan), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953 (1954), D8, 151—166 (польск.; резюме русс., англ.)

Исследования по распознаванию ранних стадий отравления рабочих различных профессий Pb позволяют предполагать, что повышенный уровень его в крови и в моче, а также наличие порфиринов в моче опережают остальные симптомы отравления Pb. Прекращение воздействия Pb оказывает положительное влияние на уменьшение его кол-ва в крови и моче. Повышенное кол-во Pb в моче не обнаружено после долголетней работы в той же отрасли произ-ва. Среди исследованных групп самые высокие хим. показатели отравления Pb установлены у гончаров, соприкасающихся с ним при глазуровании изделий, и рабочих консервных отделов мясной пром-сти. Б. Т.

5954. **Работа с радиоактивным люминесцентным материалом. Гузль** (Práce s radioaktivní luminiscenční hmotou. Hůzl Frant.), Pracovni lékař., 1954, 6, № 3, 173—176 (чеш.)

Острые отравления Ra при работах с люминесцентными радиоактивными в-вами проявляются в виде лейкопении, некроза челюстей, сепсиса и других заболеваний при накоплении в организме 10—100 γ Ra за 1—7 лет. Для хронических отравлений, связанных с болезнями костей и крови, достаточно 1— 10 γ Ra. Допустимая конц-ия Ra в человеческом организме 0,1 γ. Накопления Ra 1,2—1,4 γ являются смертельными. Содержание Rn в воздухе не должно превышать 10^{-11} *кюри/л*. Методы удаления Ra из организма аналогичны методам удаления Pb. Содержание Ra в живом организме определяют по степени γ-излучения продуктов распада Ra, по содержанию Rn в выдыхаемом воздухе и по результатам анализов слюны, мочи и кала. К профилактическим мероприятиям относятся систематический врачебный надзор, личная гигиена работающих и гигиена рабочего места. Рекомендуется кубатура помещения на 1 рабочего 15 $м^3$ при высоте цеха не менее 3,25 *м*. Приток воздуха в цех должен производиться со скоростью 1—1,5 *м/сек*, а на отдельные рабочие места со скоростью 0,1—0,2 *м/сек*, при 6—10-кратной общеобменной вентиляции. Т-ра помещения 15—21°. Освещенность не ниже 300 *люкс*. На-

личие радиоактивных газов в воздухе определяется с помощью ионизационных камер и спец. счетчиков типа Гейгера — Мюллера. Возможно применение карманных приборов. Интенсивность излучения измеряется дозиметром или измерителями интенсивности. Очистка воздуха от радиоактивных аэрозолей производится с помощью пылевых фильтров и электрич. осадителей. С. Я.

5955. **Снижение канцерогенной активности высококипящих нефтепродуктов. Иби, Ренер, Кашнер, Смит** (Reducing carcinogenicity of high boiling petroleum products. Eby L. T., Rehner John, Jr, Kuschner Marvin, Smith William E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2209—2213 (англ.)

5956. **О способах инактивации экзематогенных веществ, встречающихся в промышленности. I. Воздействие на сенсибилизацию хрома и терпентина. Райка, Винце** (Über versuche zur Inaktivierung ekzematogener Stoffe in der Industrie. I. Beeinflussung der Chrom- und Terpentinsensibilisierung. Rajka Georg, Vincze Elisabeth), Dermatologica, 1954, **109**, № 2, 93—106 (нем.; резюме франц., англ.)

Приведены результаты применения восстановителей (аскорбиновой к-ты) для защиты от Cr и в-в, препятствующих окислению (диметиланилин), для защиты от терпентина. Показав, что теор. и экспериментально такая защита возможна, авторы не выработали, однако, практических мероприятий. Е. Я.

5957. **Характеристика дымов и туманов. Лейн** (A review on smog. Layne D. A.), Roy Sanit. Inst. J., 1955, **75**, № 2, 171—192 (англ.)

Рассмотрены физ. характеристики и токсичность загрязнений атмосферного воздуха промышленными выбросами в связи с резким увеличением смертности населения района Лондона при большом тумане в декабре 1952 г., а также в других аналогичных случаях. Дан обзор составов смесей дымов и туманов, их токсичности, физиологич. действия и мер защиты от вредного действия смесей дымов и туманов, газов, паров и пылей. Библ. 66 назв. Ю. С.

5958. **Проблема борьбы с пылью в промышленности. Дальгрен** (Industrins dammproblem. Dahlgren Ake), VVS, 1953, **24**, № 11, 252—253 (швед.) См. РЖХим, 1954, 14084.

5959. **Газообразные выбросы суперфосфатного производства и эффективность их улавливания. Томсон Н. М.**, Изв. АН ЭстССР, 1955, **4**, № 1, 134—136

Описаны мероприятия по улавливанию вредных газовыделений суперфосфатных произ-в, заключавшиеся в установке электрофильтров и увеличении высоты трубы (до 100 *м*). Проверка эффективности принятых мер достигалась применением одинаковых методов отбора проб и их анализа в различные сроки. Пробы отбирались путем просасывания 200—400 *л* воздуха через соответствующие поглотители. Контрольные пробы брались с подветренной стороны. Обращено внимание на неорганизованный выброс газов, как наиболее вредный. Г. А.

5960. **Очистка воздуха в резиновой промышленности. Страх** (Úprava vzduchu v gumárenském průmyslů. Strach Josef), Kožařství, 1955, **5**, № 4, 68—70 (чеш.)

Рассмотрены проблемы вентиляции, охлаждения и климатизации в цехах. Горячие прессы рекомендуется ставить перпендикулярно продольной стене цеха с вентиляционными фонарями над каждым рядом прессов; над прессами и у столов для разборки форм устраивается местное отсасывание; свежий воздух подводится к каждому рабочему месту в виде струи со скоростью 0,6—0,7 *м/сек.* Летом воздух охлаждают водой или льдом, или же рассолом, охлаждаемым в холодильнике. Оптимальные условия (т-ра 22—24°, влажность 50—70%) достигаются с помощью климатизирующих устройств автоматич. регулированием. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51063. З. Б.

5961. **Воздухоочиститель для защиты от силикоза, свинцового отравления и родственных им заболеваний.**— (Protector contra la silicosis, saturnismo y enfermedades afines.—), Ind. minera, 1954, **12**, № 151, 31—33, 35 (исп.)

Описан защитный респиратор, в котором воздух проходит последовательно через сухой фильтр, наполненный углем, мокрый, наполненный р-ром $AlK(SO_4)_2$, который коагулирует коллоиды и очищает воздух от SiO_2, а также конденсирует и задерживает пары металлов и их окислов. Увлекаемые вместе с воздухом ионы Al^{3+} способствуют коагуляции SiO_2 в дыхательных путях и его удалению оттуда. Респиратор задерживает до 96,5% пылевых частиц с размерами 0,9—3,4 μ и применим на пыльных работах в горном деле, металлургии, сельском хозяйстве, лакокрасочной пром-сти и т. д., но от CO не защищает; весит 850—1000 *г* и работает при низком давлении. З. Б.

5962. **Противопыльный фильтркартон. Бендрышев А. П.**, Бумажная пром-сть, 1954, № 4, 14

Для очистки воздуха индивидуальными респираторами в качестве фильтрующего материала вместо фильтркартона марки МФП, который задерживает до 99% тонкодисперсной пыли, но создает высокое сопротивление дыханию, предлагается фильтркартон МФП-Н, имеющий большую пористость. Последняя достигается введением в композицию незначительного кол-ва тонкоразработанного минер. волокна. При сохранении задерживающей способности сопротивление току воздуха фильтркартона МФП-Н колеблется в пределах 0,8—1,2 *мм* вод. ст. при скорости 0,05 *л/см²* в 1 мин., т. е. в среднем в 2 раза меньше сопротивления фильтркартона марки МФП. Фильтркартон МФП-Н можно использовать в респираторах разных конструкций и в промышленных фильтрах для очистки воздуха от различных газов. Приведена схема установки для определения пористости картона. Б. Т.

5963. **Достоверность замеров запыленности воздуха миниатюрным скруббером. Дотребанд, Мусбуа** (Validité des mesures d'empoussiérage par le Midget-Scrubber. Dautrebande L., Moussebois H.), Pact, 1954, **8**, № 1, 20—28 (франц.)

Описан миниатюрный скруббер барботажного типа для анализа в полевых условиях атмосферной пыли микронных и субмикронных размеров. Скруббер имеет заряд промывной жидкости (изопропиловый алкоголь), равный 50 *мл*. Приведены описание прибора, техника его применения и результаты испытаний на аэрозоле, 85% которого (по весу) состоит из частиц размером 0,5—3 μ. Дана также сравнительная общая характеристика других приборов, применяемых для анализа тонких пылей. Ю. С

5964. **Температуры воспламенения веществ в газообразном и капельножидком состоянии. Элей** (Gaszündpunkt und Tropfzündpunkt. Oehley E.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 2, 97—100 (нем.)

Для многих горючих органич. в-в, объединенных в гомологич. ряды (ГР), сопоставлены т-ры воспламенения в газовом или парообразном состоянии и в капельножидком состоянии. Установлено, что в каждом ГР с увеличением молекулярного веса (M) т-ра воспламенения капельножидкого в-ва Z_T падает почти в такой же мере, в какой повышается его т-ра кипения Kp, откуда найдена эмпирич. зависимость $Z_T = a + b \cdot M - Kp$, где a и b — константы для данного ГР. Приведена таблица для 33 ГР, в которой для каждого

соединения указаны: ф-ла, M, Kp, Z_T, рассчитанная и взятая из литературы. Рассмотрены мероприятия по технике безопасности во взрывоопасных помещениях. В. Е.

5965. **Автоматические противопожарные установки в окрасочных цехах.** Кук (Automatic fire protection for production painting. Cooke Oakley W.), Industr. Finish. (Indianapolis), 1954, **30**, № 11, 52, 54, 56, 58 (англ.)

Краткое описание противопожарных мероприятий (вентиляция, углекислотные установки) в окрасочных цехах. М. Ф.

5966. **Противопожарные мероприятия на деревообрабатывающих производствах.** Брауэр (Feuerschutz in holzverarbeitenden Betrieben. Brauer Fritz), Ind.-Anz., 1953, **75**, № 94, 7—9 (нем.)

Указано, что пожароопасность на деревообрабатывающих предприятиях вызывают древесная пыль, р-рители, являющиеся составными частями лаков, различные упаковочные материалы (бумага, картон, древесная стружка). Причинами пожаров могут служить тлеющие частицы, электрич. искра, электрич. дуга, окурки, брошенная непогашенная спичка, плохо изолированные паропроводы, нагревательные трубы и т. п. Для предотвращения пожаров и замедления скорости распространения огня рекомендуется строить здания деревообрабатывающих предприятий с соблюдением существующих правил, а для тушения возникших очагов пожаров обеспечить рабочие помещения сильноразветвленной системой гидрантных установок, баллонами с жидкой CO_2, как стационарных, так и переносных, пенотушителями, огнетушителями, снаряженными инертными в-вами (CCl_4) или обычной H_2O, к которой добавлено определенное кол-во смачивающих в-в, понижающих ее поверхностное натяжение примерно на 60%. Такая вода значительно легче проникает внутрь различных в-в, чем обычная, и надежнее тушит глубокие очаги пожаров. В мастерских, где производятся лакировочные работы, рекомендуется применять огнетушители, образующие снежную CO_2, обладающую более эффективным действием. М. Ф.

5967. **Предотвращение пожара ядерным детектором.**— (Fire prevention by nuclear detection.—), Atomics, 1955, **6**, № 2, 40, 53 (англ.)

Описываются ядерные детекторы, надежно разрешающие проблему пожарной защиты. Их работа основана на α-излучении некоторых радиоактивных в-в. Прибор устроен так, что может присоединяться к автоматич. телефонному сигнализатору или оперативному CO_2, или к спринклеру. Приведено описание устройства прибора и условий его работы. Б. Т.

5968. **Отсасывающие и конденсационные устройства для трихлорэтиленовых ванн.** Опль (Odssávácí a kondensačni zařizení u trichlorethylenových van. Oppl Ladislav), Strojírenství, 1955, **5**, № 3, 226—230 (чеш.; резюме русс.)

Бортовой отсос с предварительным нагнетанием менее выгоден, чем при одном только отсосе, так как повышает потери трихлорэтилена. Установки с предварительным нагнетанием целесообразно применять только для обезжиривающих ванн больших размеров, где нельзя гарантировать надлежащее действие двухстороннего отсоса. Миним. потери трихлорэтилена получаются в обезжиривающих устройствах, работающих с открытым циклом, благодаря их герметизации и конденсации пара. Приведены рекомендуемые схемы и расчет местного отсоса. Е. С.

5969. **Вопросы техники безопасности, относящиеся к вентиляции промышленных помещений.** Думитреску (Probleme de tehnica securităţii muncii, privind ventilaţia în încăperile industriale. Dumitrescu L.), Standardizarea, 1955, **7**, № **1**. 19—25 (рум.; резюме русс.)

Обзор факторов, вызывающих загрязнение воздуха в промышленных помещениях, степень их вредности; мероприятия по вентиляции. Я. М.

5970. **Исследование воздуха в угольных шахтах.** Баншаги, Предмерский (A bányalevegő vizsgálata szénbányákban. Bánsági József, Predmerszky Tibor), Bányászati lapok, 1953, **8**, № 6, 314—320 (венг.)

Исследовано распределение пыли у рабочих мест в угольных шахтах по размерам и по кол-ву, а также характеристики микроклимата. Описаны методы улавливания пыли (промывка водой бура, употребление мешочного фильтра и вентиляционных труб). Дана функциональная зависимость климата рабочих мест от вентиляции. Э. С.

См. также: Отравления 1860, 1973, 1975, 1981, 1988